

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Preparación, estudio analítico-físico-químico y empleo de
molibdato de circonio en la fijación de Ca(II), Sr(II), Ba(II),
Zn(II) y Cd(II) en medios acuosos y semiacuosos y en su
separación por elución en microcolumnas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Isabel Gómez del Río

DIRECTOR:

Pedro Sánchez Batanero

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322334811

11
543

GOM

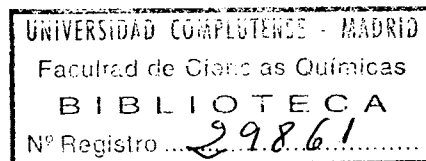
PREPARACION, ESTUDIO ANALITICO-FISICO-QUIMICO Y EMPLEO
DEL MOLIBDATO DE CIRCONIO EN LA FIJACION DE Ca(II) ,
 Sr(II) , Ba(II) , Zn(II) y Cd(II) EN MEDIOS ACUOSOS Y SE-
MIACUOSOS Y EN SU SEPARACION POR ELUCION EN MICROCOLUMNAS

M E M O R I A

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MARIA ISABEL GOMEZ DEL RIO



Madrid, 1976

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada, en su totalidad, en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección exclusiva del Dr. D. Pedro Sánchez Batanero, a quien el autor desea expresar su agradecimiento por las múltiples sugerencias y consejos.

También deseo expresar mi agradecimiento al Profesor Dr. D. Fernando Burriel Martí quien con gran entusiasmo y deferencia acogió el tema de nuestro trabajo y sin cuya ayuda moral no se hubiera llevado a feliz término, así como al Dr. D. Juan Antonio Pérez-Bustamante, Profesor Agregado de Química Analítica y encargado actualmente de nuestro Departamento.

Asimismo deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador a través del C.S.I.C., bajo cuyos auspicios ha sido realizada totalmente la presente labor científica, así como a todas aquellas personas que directa o indirectamente hayan contribuido a la elaboración de esta Memoria.

A mis padres

I N D I C E

I N D I C E

	<u>Páginas.</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I.1) Antecedentes bibliográficos sobre el empleo de sustancias inorgánicas en el estudio de los equilibrios de intercambio iónico	2
I.2) Antecedentes bibliográficos sobre la preparación y empleo del molibdato de circonio en intercambio iónico	35
I.3) Objeto del presente trabajo	41
II. <u>PARTE TEORICA</u>	47
II.1) Idea general de los equilibrios de intercambio iónico sobre matrices cambiadoras de distinta naturaleza. Magnitudes experimentales accesibles	49
II.1.1) Estudio teórico del cálculo de los coeficientes de reparto de intercambio iónico. Aplicación de la teoría de Debye-Hückel a la co	

	corrección de los valores de los coeficientes de reparto experi mentales	76
II.2)	Estudio teórico de las propiedades analí tico-físico-químicas de los medios semi- acuosos empleados en el presente trabajo	85
II.2.1)	Equilibrios de intercambio ióni co en medios no acuosos	87
II.2.2)	Consideraciones teóricas sobre la influencia de los disolven tes distintos del agua en los equilibrios de intercambio ióni co en presencia de agentes com plejantes	90
II.3)	Estudio teórico de la preparación de cam biadores iónicos inorgánicos mediante la técnica de precipitación en disolución homogénea. Aplicación a la preparación de molibdato de circonio	99
II.3.1)	Diagramas tensión - pH para el sistema del molibdeno	111
II.3.2)	Diagramas tensión - pH para los sistemas del Cl_2 y del H_2O_2 ..	115

	<u>Páginas.</u>
II.4) Cromatografía de intercambio iónico ...	123
II.4.1) Introducción	125
II.4.2) Estudio teórico de las curvas de elución empleadas en la se- paración de los cationes estu- diados	127
III. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	149
III.1) Reactivos y aparatos empleados en nues- tras experiencias	151
III.2) Estudio experimental de la preparación del molibdato de circonio por precipi- tación en disolución homogénea. Condi- ciones óptimas de precipitación y seca- do	157
III.2.1) Cálculo de la relación Mo/Zr mediante análisis químicos clásicos	167
III.2.2) Cálculo de la fórmula asigna- da al molibdato de circonio..	170
III.2.3) Análisis del producto por es- pectroscopía infrarroja	171

III.2.4)	Estudio de la estabilidad térmica del producto sólido obtenido	172
III.2.5)	Estudio del producto sólido mediante Microscopía Electrónica	174
III.2.6)	Análisis por Rayos X del producto sólido. Estudio de su estructura cristalina	181
III.3)	Estudio experimental de las propiedades cambiadoras del molibdato de circonio en medio acuoso	187
III.3.1)	Estudio experimental de la condensación de molibdatos en solución acuosa	199
III.3.2)	Estudio del comportamiento del molibdato de circonio como cambiador iónico mediante el equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$. Curvas de neutralización	205
III.3.3)	Estudio experimental de la capacidad aparente de intercambio. Curvas de saturación. Hidrólisis del molibdato de circonio	207

III.4)	Estudio experimental de la fijación de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $MoZr(H^+)$ en función del pH del medio, (pH tamponado) en medio acuoso	213
III.4.1)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente..	221
III.4.2)	Cálculos de algunos factores de separación	222
III.5)	Estudio experimental de la fijación de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre molibdato de circonio en forma amónica en función de la concentración de NH_4^+ en disolución acuosa. Transformación del cambiador	225
III.5.1)	Empleo del NO_3NH_4 en disolución acuosa a pH tamponado ..	231
III.5.1.1)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	233
III.5.1.2)	Cálculo de algunos factores de separación	234
III.5.2)	Empleo de $ClNH_4$ en disolución acuosa a pH tamponado	235

III.5.2.1)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	236
III.5.2.2)	Cálculo de algunos factores de separación	238
III.5.3)	Empleo de INH_4 en disolución acuosa a pH tamponado	239
III.5.3.1)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	241
III.5.3.2)	Cálculo de algunos factores de separación	243
III.5.4)	Corrección de los coeficientes de reparto mediante la teoría de Debye-Hückel-Bröns ted	245
III.5.4.1)	Discusión e interpretación de los resultados obtenidos	246
III.6)	Estudio experimental de la fijación de Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre molibdato de circonio en forma amónica, en medios semiacuosos yodurados a pH tamponado	251
III.6.1)	Estudio del sistema metanol-	

	<u>Páginas.</u>
-agua-INH ₄	256
III.6.1.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	263
III.6.1.2) Cálculo de algunos factores de separación	268
III.6.2) Estudio del sistema etanol- -agua-INH ₄	270
III.6.2.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	277
III.6.2.2) Cálculo de algunos factores de separación	278
III.6.3) Estudio del sistema propanol-1 -agua-INH ₄	282
III.6.3.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	289
III.6.3.2) Cálculo de algunos factores de separación	290
III.6.4) Estudio del sistema propanol-2 -agua-INH ₄	294
III.6.4.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	301

III.6.4.2)	Cálculo de algunos factores de separación	302
III.6.5)	Estudio del sistema acetona- -agua- INH_4	306
III.6.5.1)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente	313
III.6.5.2)	Cálculo de algunos factores de separación	316
III.7)	Estudio experimental de la cinética de fijación de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio, en diferentes medios acuosos y semiacuosos	319
III.7.1)	Estudio cinético de la fija- ción de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tampona- do), en medio acuoso	322
III.7.2)	Estudio cinético de la fija- ción de Cd^{2+} y Ca^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio acuoso y <u>c</u> durado a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).	325
III.7.3)	Estudio experimental de la ci- nética de fijación de Zn^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medios	

	semiacuosos yodurados a pH = = 4,5 (tamponado). Sistema H ₂ O-metanol	328
III.7.4)	Estudio experimental de la ci- nética de fijación de Cd ²⁺ y Sr ²⁺ sobre MoZr(NH ₄ ⁺) en me- dios semiacuosos yodurados a pH = 4,5 (tamponado). Sistema H ₂ O-acetona	330
III.7.5)	Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente..	335
III.8)	Estudio experimental de la elución cro- matográfica de los cationes Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ y Ba ²⁺ en columnas de molib- dato de circonio	337
III.8.1)	Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ y Ba ²⁺ empleando columnas de MoZr(NH ₄ ⁺) y INH ₄ como eluyente, hacien- do variar su concentración y la constante dieléctrica del medio	342
III.8.2)	Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ y Ba ²⁺ en	

columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, em - pleando como eluyente $\text{ClNH}_4\ldots$	355
III.8.3) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} y Ca^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{H}^+)$, empleando ClH como eluyente	366
III.8.4) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, empleando como eluyente $\text{NO}_3\text{NH}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ a dis - tintas concentraciones	369
III.8.4.1) Empleo de NO_3NH_4 a distin - tas concentraciones como elu - yente	370
III.8.4.2) Empleo de $\text{NO}_3\text{NH}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ a dis - tintas concentraciones como eluyente	376
III.8.4.3) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} , utilizando como elu - yente NO_3NH_4 1M y variando la concentración del catión en solución	393

III.8.5)	Cálculo del número y altura equivalente de los platos teóricos en las columnas de intercambio	396
III.9)	Estudio experimental de la separación cromatográfica de los cationes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por elución en columnas de molibdato de circonio ...	397
III.9.1)	Estudio experimental de la separación cromatográfica de mezclas de dos cationes, por elución en columnas de molib dato de circonio en forma amó nica	403
III.9.2)	Estudio experimental de la se paración cromatográfica de mezclas de tres cationes, por elución en columnas de molib- dato de circonio en forma amó nica	441
III.9.3)	Estudio experimental de la se paración cromatográfica de mez clas de más de tres cationes, por elución en columnas de mo libdato de circonio en forma amónica	451

III.9.4)	Aplicación del método de se-	
	paración cromatográfico al	
	análisis de una muestra pa-	
	trón	459
IV.-	<u>CONCLUSIONES</u>	467
V .-	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	481

I.- I N T R O D U C C I O N

I.1) Antecedentes bibliográficos sobre el empleo
de sustancias inorgánicas en el estudio de
los equilibrios de intercambio iónico.

se llevaban a cabo, era obtener cambiadores iónicos que unieran a su estabilidad química y térmica, la capacidad de soportar niveles de radiación elevados, los cuales destruían las resinas cambiadoras convencionales. Al mismo tiempo se esperaba descubrir compuestos altamente específicos.

Se han podido sintetizar un gran número de compuestos inorgánicos, que presentan propiedades cambiadoras, que se clasifican dentro de los siguientes grupos :

- 1.- Hidróxidos
- 2.- Sales ácidas de metales polivalentes
- 3.- Sales de heteropoliácidos
- 4.- Ferrocianuros insolubles
- 5.- Aluminosilicatos sintéticos
- 6.- Otros tipos de compuestos como apatitos sintéticos, sulfuros, sulfatos alcalino-térreos, etc.

Se han publicado un gran número de trabajos que estudian las propiedades cambiadoras de ión de estos compuestos. El excelente libro de AMPHLETT (1) y los trabajos de CHURMS (2) y MATEROVA y colaboradores (3), han recopilado todo lo que se había estudiado hasta 1.965. Sin embargo, durante los últimos nueve años se ha alcanza

do un gran progreso en el desarrollo y estudio de las propiedades básicas de estos compuestos.

Vamos a revisar cada uno de los grupos anteriormente mencionados.

1.- Hidróxidos.

Desde hace muchos años se conocen las propiedades adsorbentes de los hidróxidos, tales como la alúmina, la sílice o el óxido férrico, pudiendo considerarse que la adsorción de los iones por estos compuestos, sea debida al intercambio iónico. En este sentido, los hidróxidos tienen un gran interés, ya que la mayoría pueden funcionar como cambiadores catiónicos o aniónicos y en ciertas ocasiones el intercambio de aniones y cationes ocurre simultáneamente. Estos compuestos son en su mayor parte anfóteros y se pueden disociar de dos formas:



(M representa el átomo central).

La primera disociación se favorece en medio ácido, cuando el compuesto puede funcionar como cambiador aniónico y la segunda en medio alcalino, cuando el compuesto puede funcionar como cambiador catiónico. Cer-

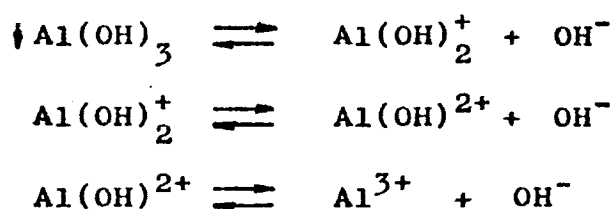
ca del punto isoeléctrico del hidróxido (2), se pueden dar las dos disociaciones y ocurren simultáneamente ambos tipos de intercambio.

Entre los hidróxidos se ha estudiado el de berilio que puede actuar como cambiador aniónico y catiónico (4,5), siendo selectivo para los cationes de los metales alcalinos. El hidróxido de magnesio presenta propiedades de cambiador aniónico (4). Sin embargo, se ha encontrado que la adsorción del Zn^{2+} por el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es más debida a la coprecipitación que al intercambio iónico.

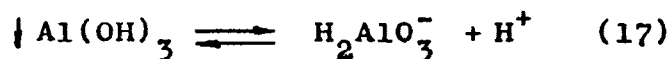
Se han estudiado las propiedades de adsorción del hidróxido de hierro, respecto a su punto isoeléctrico que se encontró estaba a $\text{pH}=7,1 - 7,2$ (6). La capacidad de adsorción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ disminuye al aumentar la temperatura de deshidratación (7) y se pierde calentando a 600°C . Se tiene una gran adsorción de los cationes, cuando la temperatura de secado es aproximadamente de 125°C y disminuye en el orden $\text{H}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > (\text{Co})^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (8). Se ha estudiado la adsorción de fosfatos (7,9,10), sulfatos (11) y cloruros (4) sobre hidróxido férrico en forma de gel o en muestras cristalinas a diferentes valores de pH. El hidróxido de hierro ha sido aplicado a la descontaminación del agua de ^{35}S , ^{32}P (11,12), $^{106}\text{Ru}^{3+}$, $^{106}\text{Ru}(\text{NO})^{2+}$ (13),

$^{131}\text{I}^-$ (14,15); ^{137}Cs , ^{22}Na (12), al aislamiento de Zn^{2+} de las muestras de rocas (16) y a la separación de mezclas de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ^{132}Te - ^{132}I (6).

Se ha estudiado bastante intensamente el hidróxido de aluminio, aunque sus propiedades cambiadoras de ión ya se conocían desde hace muchos años. La disociación del hidróxido de aluminio ocurre según las siguientes etapas:



La disociación ácida tiene lugar según:



La capacidad de saturación para los aniones disminuye al aumentar el pH (17,18). Muestra una ligera preferencia por el Cl^- sobre el NO_3^- (6,17) y se ha establecido la secuencia de afinidad $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (19). Se ha encontrado la misma capacidad de saturación a un pH dado para Li^+ , Na^+ y K^+ , aumentando la selectividad en el orden $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ y pudiéndose comprobar que muestra una gran preferencia por el ^{136}Cs . Entre las aplicaciones del hidróxido de aluminio se encuentran, la separación de Cl^- - Br^- - I^- (19), ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (20) y ^{32}P de las aguas residuales (11).

El empleo de gel de sílice como cambiador de iones ha sido estudiado durante muchos años (21,22). Aunque el mecanismo de adsorción iónica sobre gel de sílice no se ha establecido completamente, se sabe que se comporta como cambiador catiónico débilmente ácido (23, 24,25). Su superficie específica y su porosidad son factores que influyen de una manera decisiva en su comportamiento como adsorbente (26,27). Mediante una serie de medidas se ha podido determinar que la carga de la superficie aumenta en el orden: $(C_6H_5)_4N^+ < Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ (28). Su capacidad de adsorción disminuye cuando se calienta entre $100^\circ - 300^\circ C$, pero en el intervalo de $300^\circ - 1000^\circ C$, aumenta, explicándose este aumento por la transformación del compuesto original $\equiv Si \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \dots H_3O^+$, al calcinarlo por encima de $500^\circ C$, en, probablemente, $\equiv Si \begin{smallmatrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$ y $-Si(OH)_3$, compuestos con capacidades de adsorción más altas (29). Se ha comprobado que la afinidad aumenta de los elementos monovalentes a los tetravalentes (25,30). Para los elementos de la misma carga, la adsorción aumenta, al aumentar el radio cristalográfico, por ejemplo: $Rb(OH) < KOH < NaOH < LiOH$ y $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Be^{2+}$ y $In^{3+} < Ga^{3+} < Al^{3+}$ (30,31,32). Hay un aumento regular en la adsorción de los iones tetravalentes en el orden: $La^{4+} < Ce^{4+} < Nd^{4+} < Gd^{4+} < Tb^{4+} < Y^{3+} < Er^{4+} < Tm^{4+} < Yb^{4+} < Lu^{4+} < Sc^{4+}$, al aumentar sus radios iónicos (33). Estos resultados están de acuerdo con la teoría de que

los enlaces covalentes contribuyen, tanto como los debidos a fuerzas electrostáticas, a la energía de adsorción del enlace Si - OM. Se ha estudiado la adsorción de soluciones ácidas concentradas de cationes polivalentes, tales como Pa(IV), Zr(IV), Nb(V), Ac(III), Th(IV) y U(VI) (25,34,35,36,37). Merece especial atención la adsorción del Zr^{4+} que depende mucho de la acidez de la solución original y de la clase de anión (25,38). El Zr(IV) y el Hf(IV) se hidrolizan probablemente después de su difusión en la fase gel de sílice (39). La adsorción del Zr(IV) aumenta en presencia del ácido fosfórico, pudiéndose explicar este hecho mediante la adsorción molecular de complejos neutros de fosfato de Zr(IV) (40). También se ha estudiado la adsorción de diferentes cationes sobre gel de sílice, en medios orgánicos e hidroorgánicos, determinándose por ejemplo los coeficientes de reparto de Zr^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} y Ta^{5+} entre SiO_2 y ácido ($ClH \rightarrow 10M$), en presencia de mezclas de metanol, etanol, isopropanol, acetona, dioxano y agua (41). La adsorción de Sr^{2+} y Hf^{4+} aumenta al aumentar la cantidad de disolvente orgánico. En muchos trabajos se ha utilizado gel de sílice para la separación de elementos individualmente, o grupos de elementos en diferentes combinaciones, así se han separado $Na^+ - Rb^+ - Cs^+ - Fr^+$ (42,43), $Ti^{4+} - Bi^{3+}$ (44), $LiCl$, $LiNO_3$, y NaI de soluciones de acetona (45), $Cs^+ - Hf^{4+}$ (46) de aguas residuales, $Zn^{2+} - Cu^{2+}$, Ag^+ , Ni^{2+} ,

Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , W^{6+} (47), Zr^{4+} , Hf^{4+} - La^{4+} , U^{6+} , Fe^{3+} , Al^{3+} (46), Pa^{4+} - U^{6+} (48), Pa^{4+} - Pa^{5+} (49), U^{6+} - Pu^{4+} de los productos de fisión (50,51) etc, no pudiendo mencionar todas las separaciones realizadas por ser innumerables.

El hidróxido de estaño se puede preparar por acidificación de una solución de estannato sódico o por reacción de ácido nítrico con estaño metálico (52). Se comporta como cambiador aniónico y catiónico (52,53), siendo especialmente selectivo para los metales de transición divalentes y para los iones uranilo; así, se puede utilizar para la separación, en columnas, de Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Co^{2+} , Cu^{2+} - Fe^{3+} , Cu^{2+} - Ni^{2+} , Cu^{2+} - Mn^{2+} , Mn^{2+} - Zn^{2+} , Mn^{2+} - Ca^{2+} , Co^{2+} - Fe^{3+} (54), así como la de W(VI) de soluciones que contienen Mo(VI) y Fe(III) (55) y la eliminación de UO_2^{2+} y de metales de transición de soluciones acuosas (53). El cambiador en forma amónica se utiliza para la separación de los metales alcalinos y alcalinotérreos (53). Como cambiador aniónico se puede utilizar para la separación de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - MnO_4^- (53).

El hidróxido de titanio se prepara mezclando oxalato de titanio o soluciones de TiCl_4 con hidróxido sódico (56,57). Es insoluble tanto en ácidos como en álcalis (56) y es muy utilizado para separaciones en columnas, pues se puede regenerar fácilmente (56). La capacidad

de intercambio del hidróxido de titanio depende del pH, pudiendo ser de 2meq/g. a $\text{pH} = 12,5$ para el Ca^{2+} y Sr^{2+} y de 1,5 meq/g. a $\text{pH} = 4$ para el Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} (57). Se ha encontrado la secuencia de afinidad siguiente: $\text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$, para los metales alcalinos (57); la secuencia de afinidad de los metales de transición coincide con el orden de estabilidad de los respectivos complejos, por ejemplo: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. Debido a la gran estabilidad química y frente a la radiación, así como a sus buenas propiedades mecánicas, han permitido su aplicación para la eliminación del Pu y ciertos productos de fisión (Ru, Zr, Nb) en medio alcalino (Na_2CO_3) (58). El hidróxido de titanio es también un agente coprecipitante de pequeñas cantidades de In^{3+} , SeO_2^{2-} , PO_4^{3-} y Cu^{2+} (59,60,61,62).

El hidróxido de torio se prepara generalmente mezclando una solución de nitrato de torio con álcalis, variando las relaciones molares de los reactivos (56). De esta manera se obtienen productos cristalinos o amorfos, comportándose como cambiadores aniónicos y catiónicos. Se han determinado los coeficientes de reparto para Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , observándose que presenta una selectividad alta para la serie de los metales alcalinos $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+$. En el caso de los metales de transición se ha obtenido la secuen

cia $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, que coincide con el orden de esta bilidad de los respectivos complejos hidroxilados (57). Es interesante hacer notar que el ThO_2 calcinado adsorbe los fosfatos, debido a la coprecipitación de los fosfatos con el hidróxido de torio, para dar fosfato de to rio (62). Se ha utilizado la mezcla de hidróxido de torio con otros cambiadores iónicos inorgánicos, en la pre paración de membranas inorgánicas cambiadoras de iones. Las membranas de ThO_2 y CeO_2 son estables a altas tempe raturas, no se afectan por agentes corrosivos y oxidantes y se pueden utilizar para la desmineralización del agua del mar ((63). Para el mismo propósito se ha emplea do una mezcla de membranas cambiadoras de cationes y aniones, formadas por ThO_2 y fosfato de circonio (64,65).

El hidróxido de circonio se prepara generalmen te mezclando soluciones de sales de circonio con álca - lis, obteniéndose un producto amorfo. Se comporta como cambiador aniónico y catiónico (66,67). Se ha obtenido la secuencia de afinidad $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (68), que está en contradicción con las obtenidas en otros trabajos (1). Las constantes de equilibrio para el intercambio de anio nes muestra una más alta selectividad para el cloruro que para el nitrato (69), creyéndose que es debido a un efecto de entropía. El hidróxido de circonio es altamen te selectivo para los iones fosfato, incluso a altas tem

peraturas y presión (70). Este compuesto se ha utilizado para la desalinización del agua por hiperfiltración, así como para la separación cuantitativa de I^- , Br^- y Cl^- (71) y una serie de separaciones que se basan en la coprecipitación de Pu^{4+} (72), Sc^{3+} , Ti^{3+} , V^{5+} (73), Mo^{6+} , W^{6+} (74), Zn^{2+} (75), In^{3+} (60) y SeO_2^{2-} (61). El hidróxido de circonio se ha empleado mezclándolo con hidróxido de aluminio, para la determinación de trazas de V en matrices de Al mediante análisis por activación neutrónica (76).

El hidróxido de manganeso (IV) se prepara mezclando soluciones de $KMnO_4$ y $MnSO_4$ a $90^\circ C$ (77), o por electrodeposición de una solución de $MnSO_4$ a $100^\circ C$ (78). Se obtienen diferentes productos dependiendo del método de preparación y de la temperatura de secado. El hidróxido de manganeso es más selectivo para los cationes de los metales alcalinotérreos, que para los cationes de los metales alcalinos (79); la pirolusita y γ - MnO_2 presentan una alta capacidad de adsorción para el NH_4^+ y el Zn^{2+} (80) y para los iones de los metales de transición divalentes (81). El mecanismo de adsorción del hidróxido de manganeso parece ser bastante complicado. Se ha descrito una serie de separaciones muy útiles, por ejemplo: retención de ^{51}Cr y separación de ^{60}Co - ^{59}Fe en aleaciones de Fe^{3+} - Cr^{3+} , mediante análisis por activación neutrónica (77), separación de ^{140}Ba y ^{140}La de $Ce(IV)$, Zr

(IV) y Nb(V) (77), separación mutua de Na^+ , K^+ y Cs^+ (82), separación de Tc(VII) de Mo(VI) para obtener $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de una gran pureza (83), etc.

Entre los hidróxidos de los metales polivalentes, se han estudiado los de Sb(III,V), V(V), Ta(V), Mo(VI) y W(VI), como compuestos cambiadores de ión, siendo el más utilizado el hidróxido de antimonio (llamado ácido antimónico o ácido poliantimónico), debido a su gran capacidad de adsorción. Se pueden obtener varios ácidos antimónicos, de diferente composición química y propiedades cambiadoras de ión, dependiendo del método de preparación.

Los productos pueden ser amorfos, cristalinos o semicristalinos (84). El ácido antimónico actúa como cambiador catiónico. Las afinidades para los cationes de los metales alcalinos y alcalinotérreos, dependen de la naturaleza cristalina del cambiador. Se han encontrado las series $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ en soluciones ácidas fuertes y $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+ = \text{Rb}^+$ en soluciones de NH_4NO_3 cuando se utiliza un ácido estánnico amorfo o semicristalino (85) y para el producto cristalino se han encontrado las series $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Na}^+$ en soluciones ácidas y $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+$ en NH_4NO_3 (85,86). Debido a las grandes diferencias en la selectividad para los ca-

ciones de los metales alcalinos, se pueden separar estas iones en una columna pequeña utilizando ácido nítrico o nitrato amónico como eluyente (86). También se han estudiado diferentes separaciones en columnas como la de ^{90}Sr de los productos de fisión (87) y la de Na^+ mediante análisis por activación neutrónica (88).

El ácido fosfoantimónico es un cambiador muy resistente a las altas temperaturas y a la radiación; se puede obtener tratando las sales de Sb(V) con ácido fosfórico y neutralizando con amoníaco (89,90), dando un producto semicristalino, con una relación P/Sb variable, que no se ataca por el agua o por soluciones salinas o de ácidos fuertes (91,92). La selectividad de este cambiador depende de la relación P/Sb que exista en el sólido (93,94,95). Los productos que tienen mucho fósforo son selectivos para los cationes monovalentes, tales como Na^+ , K^+ , NH_4^+ y Ag^+ (94). Se han encontrado intercambios reversibles para varios sistemas como: metales alcalinos - H^+ , NH_4^+ - H^+ , Ag^+ - H^+ , cationes de los metales alcalinotérreos - H^+ , Cu^{2+} - H^+ , Ce^{3+} - H^+ , K^+ - NH_4^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ - NH_4^+ (96,91,92).

Menor atención merecen otros hidróxidos tales como V_2O_5 (97), que mezclado con el hidróxido de circonio adsorbe el K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} ,

Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+ . El Nb_2O_5 se comporta como cambiador catiónico (98) y como cambiador aniónico (99, 100, 101), siendo selectivo para $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, paramolibdatos, wolframatos y ferrocianuros. El hidróxido de tántalo Ta_2O_5 es un cambiador catiónico (102, 103, 104), utilizado para la purificación de los reactores nucleares. Los hidróxidos de Mo(V) y W(VI) se comportan como cambiadores catiónicos (102) o aniónicos mezclados con otros hidróxidos básicos (105).

2.- Sales ácidas de metales polivalentes.

Dentro de este segundo grupo se han estudiado muchos compuestos que tienen propiedades cambiadoras de ión. Entre los cationes se encuentran: circonio(IV), torio(IV), titanio(IV), cerio(IV), estaño(IV), aluminio(III), hierro(III), cromo(III), uranio(VI), etc., y entre los aniones: fosfato, arseniato, antimoniato, vanadato, molibdato, wolframato, telurato, silicato, oxalato, etc. La mayoría de estas sales actúan como cambiadores catiónicos, siendo productos gelatinosos o semicristalinos cuya composición y propiedades dependen del método de preparación; son muy estables a la temperatura y a las radiaciones (1,2,3). Sus propiedades cambiadoras surgen de la presencia de iones hidrógeno intercambiables asociados a grupos aniónicos presentes en las sa

les. Algunos de estos compuestos tienen propiedades cam
biadoras de electrones.

Unos recientes estudios han llevado a la prepa
ración de compuestos de estructura cristalina definida
del tipo: $M^{IV}(HX^VO_4)_2 \cdot yH_2O$, cuyo conocimiento hace que
se pueda entender más profundamente el proceso de inter
cambio iónico y su reversibilidad (106) y a tener unas
bases más sólidas para la interpretación de las medidas
termodinámicas (107,108).

Además de las posibles aplicaciones de estos
cambiadores en los reactores nucleares, se han utiliza-
do recientemente en los procesos de desalinización del
agua, etc.

El grupo de compuestos más estudiado dentro de
los cambiadores iónicos inorgánicos, ha sido el de las
sales ácidas de los metales tetravalentes.

Existen numerosísimos trabajos sobre el fosfa-
to de circonio (PZr), utilizándose en la mayoría de los
casos sus compuestos amorfos (1,2,3,109). La preparación
de los productos gelatinosos se realiza mezclando solu-
ciones de sales de circonio con ácido fosfórico a tempe
ratura ambiente. Para obtener un PZr más cristalino se
utilizó la técnica de precipitación en solución homogé-

nea en 1946, en la cual la hidrólisis del fosfato de trietilo origina el ión precipitante; el compuesto resultante fué granular y fácilmente filtrable (110).

En nuestro Departamento se ha obtenido el PZr en solución homogénea, destruyendo el complejo Zr-oxalato mediante la oxidación del ión $C_2O_4^{2-}$ con persulfato potásico a ebullición (111).

La selectividad de los fosfatos de circonio para los cationes divalentes es más bien baja (112,113). Se ha encontrado que presenta gran adsorción para el Sr^{2+} a temperatura elevada (70). El Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} se adsorben de igual forma y su afinidad no es diferente a la del Sr^{2+} (114), el UO_2^{2+} se adsorbe fácilmente a altas temperaturas sobre PZr amorfo un poco más que los cationes divalentes, siendo la afinidad por el Fe^{3+} extraordinariamente alta, no siendo una simple reacción de intercambio, sino también un proceso en el que se introducen los iones Fe^{3+} en el interior de la matriz adsorbente (114). Se han obtenido pequeñas diferencias de adsorción sobre PZr amorfo para el Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+} , Ce^{3+} y Eu^{3+} a 75°C (112,116). Algunos cationes polivalentes tales como U^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , etc. se adsorben irreversiblemente, probablemente debido a la precipitación de los correspondientes fosfatos durante el proceso de adsorción

(112,113,117,118,119).

Aunque el PZr ha sido el cambiador iónico inorgánico más estudiado, aparecen todavía nuevos campos para su aplicación. En primer lugar, para evaluar las posibles separaciones, es necesario conocer las secuencias de afinidades (120,121,122), que se pueden resumir de la siguiente manera: para el PZr amorfo: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ (123), $Cs^+ > Rb^+ > Eu^{3+} > Sr^{2+}$ (124), $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ (114), $Ce^{3+} > Y^{3+} > Cr^{3+}$ (114) y $Cf^{3+} > Eu^{3+} > Cm^{3+} > Am^{3+} > Ce^{3+}$ (116); para el PZr semicristalino $Li^+ < K^+ < H^+ < Cs^+$ (108), y para el PZr cristalino $Sr^{2+} > UO_2^{2+} > Ce^{3+} > Na^+ > Cs^+$ (125).

También se han obtenido las secuencias de los cationes alcalinotérreos Zn^{2+} y Cd^{2+} , sobre PZr obtenido por precipitación en solución homogénea, utilizando medios semiacuosos (126).

Son muy numerosas las aplicaciones en las que se ha empleado fosfato de circonio como cambiador iónico, pudiendo mencionarse entre otras las siguientes: purificación de los reactores nucleares (123), descontaminación de las aguas radiactivas residuales (127), etc.

Utilizando una columna de PZr BIO-RAD importado de los E.E.U.U. se han podido separar cuantitativamente

te los cationes alcalinotérreos así como ^{22}Na y ^{134}Cs (128).

El arseniato de circonio se puede preparar como producto amorfo al mezclar sales de circonio con ácido arsénico (129,130). En nuestro Departamenteo se ha obtenido un producto bastante cristalino, calentando a ebullición ácido arsenioso, oxiclорuro de circonio y persulfato potásico en medio ClH (131). El proceso de intercambio iónico parece ser el siguiente: durante la sustitución del primer hidrógeno los iones intercambiables ocupan las cavidades ceolíticas en el cristal (una cavidad por átomo de Zr), no variando las distancias cristalinas en el caso del Li^+ , Na^+ y H^+ , que son de tamaño pequeño, pero que cambian en el caso de cationes más grandes. El comportamiento indica que el arseniato de circonio cristalino presenta propiedades de tamiz de iones (129,130).

El antimoniato de circonio se prepara mezclando una solución de ZrOCl_2 con un exceso de Sb_2O_5 disuelto en ácido clorhídrico (132). Con este cambiador se han encontrado las secuencias de afinidades siguientes: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ (133) y se han podido llevar a cabo separaciones de Rb^+ y Cs^+ (134) y separaciones de microcantidades de Na^+ de macrocantidades de Al^{3+} (132).

Del molibdato de circonio ya hablaremos más

adelante, pues va a ser objeto de nuestro trabajo.

El wolframato de circonio se prepara mezclando una solución de una sal de circonio con WO_4Na_2 (135, 136) o pasando una solución concentrada de Na_2WO_4 a través de una columna de un cambiador aniónico llena de ZrO_2 . En nuestro Departamento se ha obtenido un wolframato de circonio de excelentes propiedades mecánicas, mediante la técnica de precipitación cinéticamente controlada, que consistía en la ebullición de una solución de peroxowolframato de circonilo, obtenida previamente por redisolución de wolframato de circonio clásico con H_2O_2 conc. (110 volúmenes) y en medio ácido (137), realizando extensos estudios acerca de las propiedades cambiadoras de ión de este producto, así como acerca de la separación de los cationes: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} en microcolumnas de $\text{WZr}(\text{NH}_4^+)$ (138).

Finalmente podemos citar otros cambiadores como, el telurato de circonio (139), oxalato de circonio, que presenta una secuencia de afinidad anormal para los cationes alcalinos: $\text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ (140) y el silicato de circonio que se ha utilizado para la separación de Th^{4+} - Sm^{3+} y Ca^{2+} - Sr^{2+} (141).

De entre las sales de torio, podemos citar, el

fosfato de torio, que tiene una composición variable, se hidroliza fácilmente y posee escasa capacidad de intercambio; se prepara por precipitación a temperatura ambiente (142).

El arseniato de torio es un cambiador altamente específico para los iones Li^+ ; los iones Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y Tl^+ no se adsorben del todo. Este comportamiento se debe el efecto de tamiz de iones de este compuesto (143).

El molibdato de torio adsorbe totalmente el Fe^{3+} , Zr^{4+} y Pb^{2+} y con este cambiador han podido realizarse las siguientes separaciones: $\text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ y $\text{Cu}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ (144).

De entre las sales de titanio, citaremos el fosfato de titanio que presenta una alta selectividad para el Cs^+ (145). Se ha utilizado este cambiador para las separaciones de ^{228}Th y ^{227}Ac de trazas de ^{226}Ra (146).

El arseniato de titanio es un cambiador muy específico para el Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y Cd^{2+} y se ha empleado para la separación de Pb^{2+} de los metales divalentes, así como las de $\text{Ba}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ (147).

El antimoniato de titanio se ha utilizado pa-

ra las separaciones de Mg^{2+} - Sr^{2+} , Mg^{2+} - Ca^{2+} , Mg^{2+} - Al^{3+} y Mn^{2+} - Al^{3+} (148).

El molibdato de titanio posee una alta selectividad para el Pb^{2+} , Ba^{2+} , Tl^{+} y K^{+} y se ha empleado para realizar separaciones de Zn^{2+} - Pb^{2+} - Tl^{+} , Bi^{3+} - Pb^{2+} - Tl^{+} (149), Na^{+} - Rb^{+} , K^{+} - Cs^{+} , Ba^{2+} - Ca^{2+} y Na^{+} - Cs^{+} (150).

El wolframato de titanio es más específico para el Ca^{2+} que para otros cationes alcalinotérreos, permitiendo la separación de Ca^{2+} de Sr^{2+} , Mg^{2+} y Ba^{2+} (150, 151).

De entre las sales de cerio, podemos citar el fosfato de cerio amorfo, cuya selectividad para los cationes alcalinos, sigue el orden de los radios iónicos hidratados: $\text{Cs}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$ (152, 153, 154). Se ha utilizado para la separación Na^{+} - Cs^{+} , Cs^{+} - Ba^{2+} (155, 156) y para separar Li^{+} - Na^{+} - K^{+} , Ni^{2+} - Ag^{+} - Tl^{+} y Ca^{2+} - Eu^{3+} - Fe^{2+} (157).

El arseniato de cerio muestra una capacidad de intercambio total de Li^{+} y Na^{+} por H^{+} (158).

De entre las sales de estaño, citaremos el fosfato estánnico, cuya afinidad por los cationes alcalinos sigue la secuencia $\text{Cs}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$ (159) y para los

metales de transición divalentes: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ (145). Se han encontrado irregularidades para la serie de los cationes alcalinotérreos, en donde el Ca^{2+} tiene una afinidad mayor por el cambiador que el Ba^{2+} . El Zr^{4+} presenta también una irregularidad, explicada por la formación de un compuesto estable de circonio en el interior del cambiador, o por intercambio de Zr(IV) por Sn(II ó IV) (160,161). Se ha utilizado para la separación de los elementos en los efluentes radioactivos (162).

El arseniato estánnico se ha utilizado para medir los coeficientes de reparto de los cationes di y tetravalentes, teniendo unas secuencias de afinidades que corresponden al orden del radio iónico (163,164). En el caso de los metales de transición divalentes, esto se explica debido a la solubilidad de los arseniatos que se originan en el proceso de adsorción (164).

El antimoniato estánnico es un compuesto muy resistente a los ácidos minerales (165,166) y se ha utilizado para la separación en columnas de los cationes alcalinos.

El molibdato estánnico muestra una alta selectividad para los iones Pb^{2+} , pudiéndose separar de otros iones metálicos (167).

Por último podemos incluir dentro de este gru-

po los fosfatos, polifosfatos y vanadatos de cationes te travalentes y de algunos cationes divalentes, tales como cromo (III), aluminio (III), hierro (III), uranio (VI), cationes alcalinotérreos, cinc (II), cobre (II), estaño (II), etc.

3.- Sales de heteropoliácidos.

En este grupo vamos a considerar los heteropo- liácidos de fórmula general: $H_mXY_{12}O_{49}.nH_2O$ ($m = 3, 4, 5$), donde X puede ser fósforo, arsénico, silicio, germanio y boro, e Y diferentes elementos tales como molibdeno, wolframio y vanadio.

Dentro de los fosfomolibdatos, el más importante es el fosfomolibdato amónico (FMA). HEALY (168) y KRTIL (169), han estudiado la preparación y las propiedades de las sales ácidas y neutras de FMA. COETZEE (170) ha estudiado las propiedades adsorbentes del FMA para utilizarlo en cromatografía de columna y ha podido encontrar que las capacidades de saturación no tienen relación directa con el intercambio estequiométrico de uno o dos equivalentes de NH_4^+ . Los iones NH_4^+ rebajan fuertemente la adsorción de Li^+ , Na^+ , K^+ y H_3O^+ , pero el Rb^+ , Cs^+ y Tl^+ sólo experimentan intercambio menor. Se han obtenido las siguientes series de afinidades: $Cs^+ = Tl^+ > Rb^+ > Ag^+ > K^+ > H_3O^+ > Na^+ > Li^+$. En nuestro Departamento se ha estudia-

do la fijación de Zr^{4+} sobre fosfomolibdato amónico (171). El FMA se ha utilizado para la concentración y purificación del ^{137}Cs (172) y para la determinación de Cs^+ en el agua de lluvia (173) y en los reactores rápidos (174).

El segundo grupo más importante dentro de los heteropoliácidos lo constituyen los fosfowolframatos (FW). Se han preparado las sales del ácido fosfowolfrámico con los metales alcalinos y algunos cationes di y tetravalentes (175). Las sales con cationes orgánicos cuaternarios, tienen unas propiedades muy interesantes. La capacidad de intercambio por ejemplo del FW de picolinio para los cationes monovalentes, disminuye en el orden $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ (176) y para el FW de piridinio en el orden $Cs^+ > NH_4^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$ (177). El FW es un cambiador específico del Cs^+ , con una capacidad más baja que el FM (172). También podemos citar aquí los silicowolframatos, las sales amónicas de los ácidos arsenicomolíbico, arsenicowolfrámico, etc., en cambio los isopoliácidos son unos cambiadores de ión que no tienen mucho interés por ahora.

4.- Ferrocianuros insolubles.

Se han utilizado un gran número de ferrocianuros insolubles de varios metales, como cambiadores iónicos inorgánicos, tales como: $Ag(I)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Cu(II)$,

Ni(II), Co(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III), Bi(III), Ti(III), Zr(IV), V(VI), Mo(VI), W(VI), U(VI), así como los de los cationes divalentes o cationes como: UO_2^{2+} y TiO^{2+} (178).

Mezclando soluciones de sales metálicas con soluciones de $H_4Fe(CN)_6$, $Na_4Fe(CN)_6$ ó $K_4Fe(CN)_6$, se obtienen precipitados de varias composiciones, que dependen de la relación inicial de los reactivos, de la acidez y del orden de adición.

Los ferrocianuros actúan como cambiadores catiónicos con una gran afinidad por los cationes alcalinos pesados, especialmente por el Cs^+ . Sin embargo, el ferrocianuro de cobre se comporta también como cambiador aniónico (178). Se ha obtenido la siguiente secuencia de afinidad: $Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+$ para los ferrocianuros de Cu(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III) y Zr(IV) (179,180). El mecanismo de intercambio iónico en los ferrocianuros, parece ser muy complicado, no estando todavía muy claro. El ferrocianuro de cinc (II) se puede utilizar para la separación $Na^+ - K^+$ y $Rb^+ - Cs^+$ (181), así como la de Cs^+ de las mezclas de los productos de fisión (182,183). Los ferrocianuros de Ni(II) y Cu(II) se han utilizado para el tratamiento de los efluentes radioactivos de la central nuclear de Cassaccia (184). El ferrocianuro de Fe(III) se ha empleado como purificador de isótopos, es decir para se

parar isótopos, como por ejemplo ^{137m}Ba de ^{137}Cs (185). Los ferrocianuros de manganeso y vanadio, se pueden utilizar como membranas cambiadoras de ión (186,187).

Las resinas cambiadoras de ión/ferrocianuro han sido recientemente muy estudiadas como cambiadores de ión/sales metálicas. Se preparan por tratamiento de resinas aniónicas fuertemente básicas, con una sal metálica y una solución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; de esta manera se han preparado los ferrocianuros de V(VI), Ce(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), en combinación con cambiadores aniónicos como AV - 17, AN - 9, Amberlita, IRA - 410, IRA - 904, IR - 45, IRS - 50, A - 27 y Dowex 1x10 (188-194). Estos cambiadores aniónicos y catiónicos son muy estables hacia los ácidos, álcalis y para las radiaciones fuertes (188,189). La capacidad de intercambio de cationes es generalmente alta, lo cual se explica por la presencia de complejos cargados negativamente, con los grupos funcionales del cambiador aniónico, que son del tipo:

$$[\text{R}_4\text{NFe}(\text{CN})_6]_2 \text{Cu}^{4-} \quad (190).$$

La capacidad de intercambio disminuye al disminuir la carga del complejo de ferrocianuro: $\text{V(VI)} > \text{Ce(III)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Co(II)} = \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Ni(II)}$ y en relación con las resinas aniónicas, en el orden: IRA - 410, IR - 45, AN - 9 (189).

5.- Aluminosilicatos sintéticos

Los aluminosilicatos sintéticos constituyen una gran familia dentro de los cambiadores iónicos inorgánicos. Según su estructura se pueden clasificar en tres grupos: aluminosilicatos amorfos, aluminosilicatos con estructura bidimensional (análogos a las arcillas minerales) y aluminosilicatos con estructura rígida tridimensional (ceolitas). Aunque los dos primeros grupos se han venido estudiando desde hace pocos años (195-198), toda la atención se ha centrado predominantemente en el tercer grupo de los aluminosilicatos sintéticos: las ceolitas sintéticas.

Durante los 20 últimos años se han venido estudiando profundamente las ceolitas sintéticas, debido a sus propiedades de tamiz molecular y tamiz de iones, siendo aplicadas en adsorción de gases y catálisis. Algunas de estas ceolitas sintéticas son análogas a las ceolitas minerales, pero además se han preparado nuevas variedades. Las propiedades de intercambio iónico y las de tamiz de iones se han descrito en excelentes libros (199,200-210) y en numerosos informes de los laboratorios BARRER y SHEPHERD.

Las ceolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura de polímeros con eslabones cruzados. Las unidades básicas de las macromoléculas son tetraedros de

$\text{Si}(\text{O}/2)_4$ y $\text{Al}(\text{O}/2)_4^-$, en donde $\text{O}/2$ representa los enlaces por puentes de oxígeno. Cada tetraedro que contiene el átomo de aluminio, posee una carga negativa, que se compensa por la presencia en los intersticios de aluminosilicato de cationes tales como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , etc.; estos cationes son generalmente móviles y son los responsables de las propiedades cambiadoras de ión de las ceolitas. Los espacios que quedan en los intersticios se rellenan con moléculas de agua o de disolvente (204). Además de las ceolitas, se han sintetizado una serie de compuestos con estructura ceolítica, que tienen Ga^{3+} y Cr^{3+} en lugar de Al^{3+} y Be^{2+} y Mn^{4+} en lugar de Si^{4+} (205,211,212).

Si se excluye el campo de la catálisis, son pocas las aplicaciones interesantes de los aluminosilicatos sintéticos; la mayor parte de ellas, se refieren a la eliminación de iones de soluciones residuales. Así el ^{137}Cs se puede recuperar de los residuos de los productos de fisión, mediante ceolitas cambiadoras de ión (213). También se puede separar NH_4^+ en presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ en aguas residuales mediante estos compuestos (214). La Ag^+ se puede separar de las soluciones acuosas, mediante aluminosilicatos naturales o sintéticos, en forma Na^+ , K^+ o en forma $\text{Na}^+ - \text{K}^+$. Se puede eluir la Ag^+ con soluciones concentradas de ClNa ó ClK sin deterioro de las propiedades cambiadoras de adsorbente (215).

Otras aplicaciones de las ceolitas tienen relación con los procesos de hiperfiltración y electrodiálisis (216), ya que sus aplicaciones en disolución (217) y en cromatografía de columna (218) no tienen gran importancia.

6.- En este grupo se incluye otra serie de cambiadores iónicos inorgánicos, tales como apatitos sintéticos (219), los sulfuros selectivos para los cationes que forman sulfuros insolubles (220), sulfatos alcalinotérreos (221), etc.

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, podemos decir que el número de productos que se pueden incluir dentro de los cambiadores iónicos inorgánicos es extraordinariamente grande. Sin embargo, debido a que en muchas sustancias, los procesos de intercambio iónico están acompañados por otros fenómenos, tales como adsorción superficial, procesos de precipitación y coprecipitación, etc., es muy difícil encontrar un límite para el término "cambiador iónico inorgánico". Nosotros hemos incluido todos los casos en los que se podía distinguir alguna característica del proceso de intercambio iónico.

Es interesante hacer notar que en muchas sustancias el proceso de intercambio iónico está unido a la formación de compuestos definidos insolubles del ión que

se intercambia con la "matriz", así como a la formación, en algunos casos, de dos fases sólidas diferentes. Estos hechos junto con los demás fenómenos observados, indican que el proceso de intercambio iónico, en el caso de los cambiadores iónicos inorgánicos, es muy complejo y el tratamiento tradicional del intercambio iónico no describe completamente todos los aspectos del proceso.

I.2) Antecedentes bibliográficos sobre la preparación y empleo de molibdato de circonio en intercambio iónico.

El molibdato de circonio ha sido ya clasificado según el apartado anterior, en el grupo de las sales ácidas de metales polivalentes. Clásicamente se puede obtener mezclando sales de circonilo con molibdato amónico, seguido de una neutralización con amoníaco, dando lugar a productos amorfos de varias composiciones, cuya relación Zr/Mo varia de 0,5 a 2, dependiendo del pH al que se realice la precipitación (222-237).

La preparación de este compuesto presenta muchos problemas, debido a los inconvenientes que surgen de las malas propiedades mecánicas en la preparación de todos los compuestos insolubles de Zr(IV) (238), con vistas a su utilización como cambiadores iónicos. Estos compuestos, precipitados de forma clásica, son todos gelatinosos y difícilmente filtrables y lavables.

En nuestro Departamento se ha desarrollado una serie de procedimientos de preparación de molibdato de circonio, empleando la técnica de precipitación en disolución homogénea, con el fin de obtener compuestos más fácilmente manejables. Uno de ellos consiste en la disolución del precipitado obtenido de forma clásica, mediante la adición de un ácido fuerte (ClH , ClO_4H , SO_4H_2 , etc.), utilizando la hidrólisis de la urea para destruir la aci-

dez; precipitando de esta forma otra vez el molibdato de circonio, pero junto con una mezcla de productos entre los que se encuentra el llamado "azul de molibdeno", observándose que la precipitación no es cuantitativa. En otro de los procedimientos el precipitado gelatinoso, se disuelve en ácido tricloroacético, pudiéndose comprobar que al calentar a ebullición vuelve a precipitar el molibdato de circonio más cristalino. En este caso se puede obtener un producto de excelentes propiedades físicas, pero no se pueden controlar las condiciones en las que se ha de realizar la precipitación (239).

El molibdato de circonio es un cambiador catiónico y se han podido determinar sus capacidades de intercambio para el K^+ y Cs^+ que están comprendidas entre 2,18 y 2,43 meq/g (240).

MILTON H. CAMPBELL (241) ha utilizado molibdato de circonio para separar cuantitativamente los cationes alcalinotérreos: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} y Mg^{2+} . El Mg^{2+} se puede eluir utilizando como eluyente $SO_4(NH_4)_2$ 0,14M y 60% metanol, el Ca^{2+} con un eluyente formado por NO_3NH_4 0,2M + NO_3H 0,005M y el Sr^{2+} con NO_3NH_4 1M. Las muestras pueden tener un pH entre 2 y 12 y contener pequeñas cantidades de EDTA (ácido elilendiaminotetracético).

KRAUS, PHILIPS, CARLSON y JOHNSON (242) han estudiado la separación de los cationes alcalinotérreos, utilizando como eluyente ClNH_4 en concentraciones crecientes. Las separaciones se llevaban a cabo por solubilización de los elementos en estas sales, lo cual permitía el empleo de columnas cortas y pequeños volúmenes de eluyente. Las fracciones purificadas se podían medir cuantitativamente por una serie de métodos, en los que no interfiere el eluyente. Pero las concentraciones de ClNH_4 que se pueden utilizar están restringidas, cuando se quieren hacer separaciones radiactivas, debido al poder de corrosión.

También se ha empleado el molibdato de circonio para estudiar la fijación y separación de ^{22}Na , ^{134}Cs , ^{45}Ca , ^{85}Sr y ^{133}Ba (243).

El molibdato de circonio también presenta propiedades de intercambio de electrones; por ejemplo es capaz de oxidar soluciones de SnCl_2 , de yoduro, etc. Obteniéndose un valor para la capacidad de intercambio de electrones resultando ser de 0,18 meq/g (240).

I.3) Objeto del presente trabajo

I.3) Objeto del presente trabajo.

Las finalidades u objetivos del presente trabajo están mencionadas escuetamente en el título de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar hemos llevado a cabo una preparación, una síntesis, del compuesto que vamos posteriormente a emplear como matriz cambiadora de iones. Para ello y con objeto de evitar los múltiples inconvenientes que siempre presenta la preparación, por precipitación de compuestos a base de cationes altamente cargados (cationes polivalentes) y por lo cual extremadamente ácidos, debido a su impurificación por especies químicas presentes en la disolución madre (adsorción principalmente, merced a la gran actividad superficial típica de los sólidos gelatinosos), hemos creído oportuno emplear la técnica de precipitación cinéticamente controlada (precipitación en disolución homogénea), pensando que de esa forma disminuiría la sobresaturación relativa $Q-S/S$, aumentando el tamaño de partícula de los precipitados obtenidos. En efecto, y como comentaremos en la parte teórica de esta Memoria, uno de los procedimientos seguidos para llevar a cabo una precipitación homogénea consiste en liberar la especie precipitante por medio de una reacción

química o fotoquímica cualquiera. Nosotros hemos utilizado la técnica de precipitación cinéticamente controlada liberando el anión precipitante, esto es el MoO_4^{2-} , mediante la destrucción previa de un complejo de este anión peroxomolibdato MoO_5^{2-} que no precipita con el catión Zr (IV) en medio ácido clorhídrico. Para ello hemos realizado una precipitación previa del molibdato de circonio de una forma totalmente convencional, mezclando en un vaso de precipitados graduado, de dos litros de capacidad, los reactivos necesarios, es decir, oxiclорuro de circonilo, molibdato amónico y ácido clorhídrico concentrado en cantidad justa para que después de enrasarse obtenga la acidez deseada. Una vez formado el precipitado clásico de molibdato de circonio, ha sido destruido mediante agua oxigenada al 30% (110 volúmenes), obteniéndose una disolución amarilla de peroxomolibdato (MoO_5^{2-}) en presencia de Zr^{4+} , que por ebullición produce un precipitado de molibdato de circonio con excelentes propiedades físico-química-mecánicas.

A continuación hemos procedido al estudio analítico del producto obtenido. Este estudio analítico ha sido llevado a cabo mediante dos métodos principalmente: métodos químicos clásicos y métodos instrumentales. Mediante los métodos químicos clásicos ha sido estudiada la relación Mo/Zr y mediante métodos instrumentales físi

co-químicos y físicos (espectrofotometría infrarroja, rayos X, microscopio electrónico y análisis térmicos) se ha estudiado la pureza y estructura química así como la estabilidad térmica de la matriz cambiadora obtenida.

En cuanto al estudio del molibdato de circonio desde el punto de vista de sus propiedades cambiadoras, podemos decir que prácticamente han sido cubiertos todos los objetivos. En efecto, hemos realizado el estudio de la curva de neutralización de una suspensión del producto en agua, el estudio de la capacidad aparente en función del pH, el estudio de la cinética de equilibrio tanto en medio acuoso como semiacuoso, el estudio de la variación de coeficientes de reparto de las especies Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) , Zn(II) y Cd(II) tanto en medios simples como complejantes y tanto en medios acuosos como semiacuosos. Por último hemos llevado a cabo un extensísimo estudio experimental de la separación de los cationes anteriormente mencionados, mediante la elución en microcolumnas de molibdato de circonio, empleando eluyentes simples y complejantes, en medio acuoso y semiacuoso, procediendo siempre de manera sistemática, esto es fijando cada catión individualmente y eluyéndolo con el sistema eluyente apropiado, para, a continuación realizar la elución conjunta de las mezclas formadas por dos o más especies estudiadas.

También se incluye en esta Memoria una parte teórica muy extensa, constituida por estudios previos relativos a las condiciones en que han de llevarse a cabo las experiencias y poniendo de manifiesto los mecanismos que rigen los fenómenos estudiados.

Como podremos ver a lo largo de toda ella, en la presente Tesis Doctoral, hemos llegado a una serie de conclusiones altamente satisfactorias desde el punto de vista, tanto teórico como experimental, que justifican plenamente el esfuerzo realizado, aunque no tengamos en cuenta más que los efectos directos que toda Tesis Doctoral produce (244).

II.- P A R T E T E O R I C A

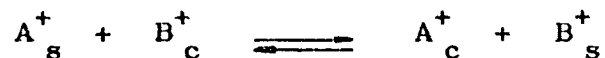
II.1) Idea general de los equilibrios de intercambio iónico sobre cambiadores de distinta naturaleza. Magnitudes experimentales accesibles.

Una reacción de intercambio iónico, en su sentido más amplio, es la que se produce cuando se pone en contacto un sólido que contiene iones móviles en su interior, con una disolución de un electrolito que tiene iones del mismo signo que los contenidos en el sólido. Este puede ser de naturaleza tanto inorgánica como orgánica, pudiendo ser artificiales o naturales los primeros y únicamente artificiales los segundos.

Por tanto, en un equilibrio de intercambio iónico, un ión (positivo o negativo) entra a través de los poros y los canalículos de la matriz cambiadora, insertándose en determinados lugares (sitios activos), sustituyendo a los iones que ocupaban esos lugares y que salen al exterior hasta que el conjunto del sistema permanece eléctricamente neutro.

Estos equilibrios de intercambio vienen regidos por una magnitud que se ha llamado constante de intercambio o más propiamente "coeficiente de selectividad". Vamos a considerar un sólido que contenga en su interior el ión B^+ ; al ponerlo en contacto con una disolución que contenga el electrolito A^+ , se producirá la reacción de intercambio siguiente, hasta que se alcanza el equili-

brío:



es decir, entrarán iones A^+ en el interior del sólido y saldrán iones B^+ del mismo a la disolución exterior, si el sistema gana estabilidad con ello, es decir si $\Delta G < 0$, produciéndose el equilibrio cuando $\Delta G = 0$, pudiéndose seguir dicho equilibrio por una magnitud que se expresa como

$$K^o_{A/B} = \frac{a^+_{A_c} \cdot a^+_{B_s}}{a^+_{A_s} \cdot a^+_{B_c}} \quad (1)$$

magnitud termodinámica en donde intervienen actividades. Sin embargo, en Química Analítica se acostumbra a emplear concentraciones, por lo que la relación de concentraciones tendrá un valor totalmente diferente:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]_c \cdot [B^+]_s}{[A^+]_s \cdot [B^+]_c} \quad (2)$$

Es muy fácil en algunos casos, relacionar la constante termodinámica (1), con la constante aparente (2), es decir $K^o_{A/B}$ con $K_{A/B}$. Esto se consigue introduciendo los factores de actividad

$$K_{A/B}^o = \frac{[A^+]_c \cdot \gamma_{A_c^+} \cdot [B^+]_s \cdot \gamma_{B_s^+}}{[A^+]_s \cdot \gamma_{A_s^+} \cdot [B^+]_c \cdot \gamma_{B_c^+}} =$$

$$= K_{A/B} \cdot \frac{\gamma_{A_c^+} \cdot \gamma_{B_s^+}}{\gamma_{A_s^+} \cdot \gamma_{B_c^+}} \quad (3)$$

Se pueden determinar los factores de actividad de los iones en disolución, pero es muy difícil calcular el valor de los mismos en el cambiador, ya que en su interior los iones forman una solución muy concentrada, en la que todos los iones de un tipo ocupan una posición fija. Si los dos iones en competencia tienen cargas diferentes, el valor de la concentración dependerá mucho de la fuerza iónica de la disolución, sin embargo, si los dos iones tienen la misma carga, los errores que se obtendrán al no tener en cuenta los factores de actividad no serán elevados.

Según la expresión (3), se puede observar que la constante aparente de intercambio depende de la fuerza iónica, pero también es función de la proporción de A^+ y B^+ en la disolución, o lo que es lo mismo de la composición iónica del cambiador, por tanto sería interesante conocer la constante de intercambio intrínseca, inde-

pendiente tanto de la solución exterior (fuerza iónica), como de la composición del cambiador.

Por otra parte podemos poner:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]_c \cdot [B^+]_s \cdot \gamma_{B_s^+}}{[A^+]_s \cdot [B^+]_c \cdot \gamma_{A_s^+}} =$$

$$= \frac{[A^+]_c \cdot [B^+]_s}{[A^+]_s \cdot [B^+]_c} \cdot \frac{\gamma_{B_s^+}}{\gamma_{A_s^+}}$$

puesto que $\gamma_{A_c^+}$ y $\gamma_{B_c^+}$ son muy difíciles de calcular.

Tomando logaritmos, tendremos:

$$\log K'_{A/B} = \log K_{A/B} + \log \frac{\gamma_{B_s^+}}{\gamma_{A_s^+}}$$

Por aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem, se demuestra que

$$\log K_{A/B}^0 = \int_{y=0}^{y=1} \log K'_{A/B} \cdot dy$$

siendo "y" la proporción de cambiador en forma B^+ y (1-y) la proporción de cambiador en forma A^+ .

Puesto que $K'_{A/B}$ varía con la composición del cambiador, $K^0_{A/B}$ es la media de la constante aparente $K'_{A/B}$ como se puede apreciar en la figura 1. Por lo tanto $K^0_{A/B}$ no depende de la composición de la matriz cambiadora siendo el valor que se puede encontrar en cualquier obra especializada.

Debido a todo esto, la expresión de máxima utilidad es la que hemos llamado anteriormente coeficiente de selectividad, en el que entran en juego las concentraciones analíticas, relativamente fáciles de calcular.

Para lograr entender mejor el equilibrio de intercambio de iones, se puede hacer una representación gráfica del mismo; para ello seguimos considerando la reacción de intercambio anteriormente expuesta, es decir, una solución de un ión A^+ se pone en contacto con una matriz cambiadora que contiene un ión B^+ y se produce el intercambio de los iones entre las dos fases. Puesto que ambos poseen la misma carga, podemos hacer las siguientes consideraciones:

$[B^+]_c + [A^+]_c$ = concentración inicial de B^+ en la matriz cambiadora, que es la capacidad equivalente de la misma igual a C_{eq} .

$[B^+]_s + [A^+]_s$ = concentración de A^+ en la solución igual a C_o

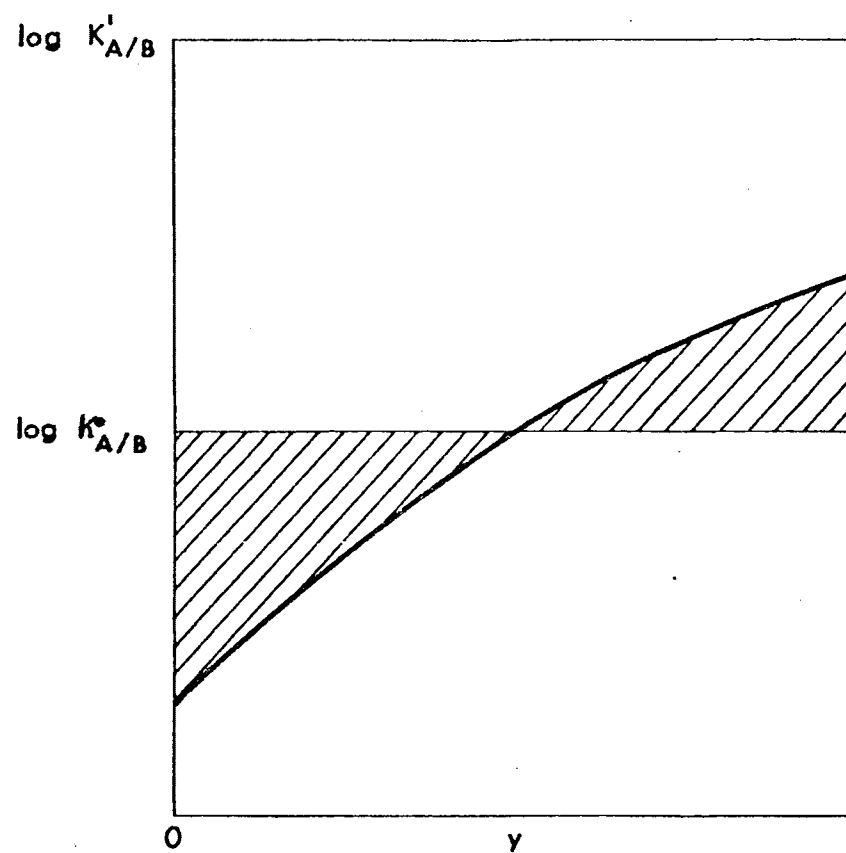


FIG. 1 - Constante termodinámica de intercambio de iones.

En el equilibrio, llamamos "x" a la fracción de A^+ en la solución e "y" a la proporción de A^+ en la matriz cambiadora. Las fracciones iónicas de B^+ serán, por consiguiente, "1-x" y "1-y", respectivamente.

Teniendo en cuenta la ecuación (2), podemos obtener la relación siguiente:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]_c \cdot [B^+]_s}{[A^+]_s \cdot [B^+]_c} = \frac{y}{x} \cdot \frac{1-x}{1-y}$$

verificándose cualquiera que sean los valores de C_{eq} y de C_o . Se puede representar gráficamente en un diagrama cuadrado "y" en función de "x", para valores comprendidos entre 0 y 1, obteniéndose una curva por encima de la diagonal del cuadrado, llamada curva de reparto, estando representada en la figura 2.

El punto representativo en la curva de equilibrio de un sistema dado, se determina por los valores de las cantidades de los iones A^+ y B^+ en la solución y en el cambiador.

En el caso de que los dos iones intercambiados A^+ y B^+ , posean cargas diferentes, por ejemplo 1 y 2, siendo "x" e "y" las proporciones en equivalentes ióni

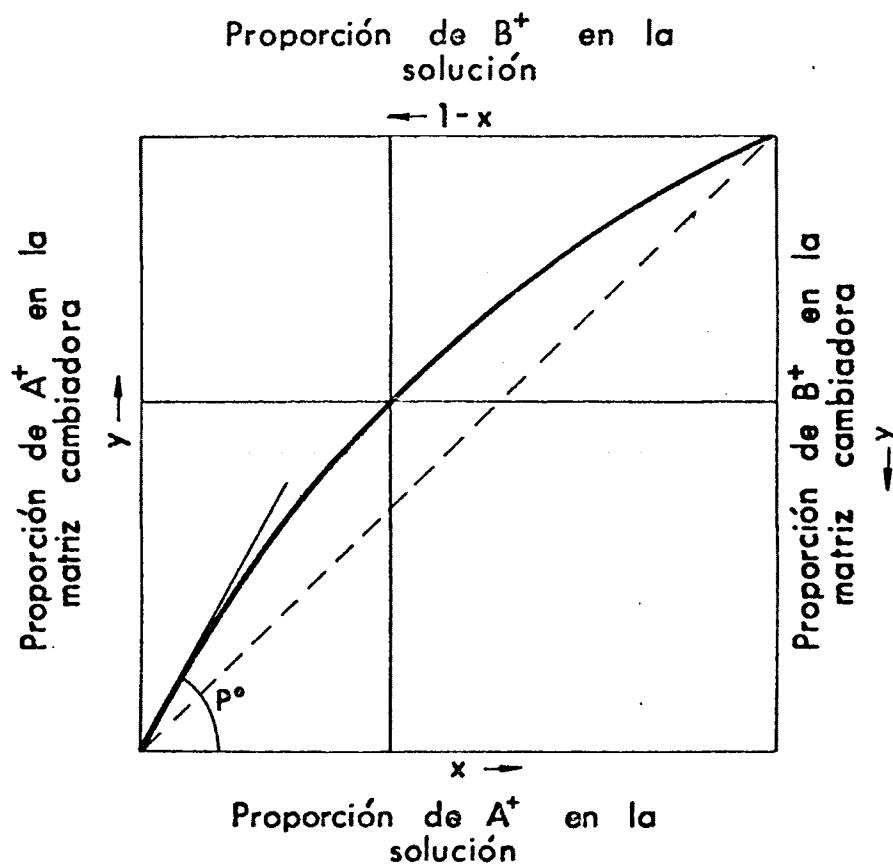


FIG. 2.- Representación gráfica del intercambio de dos iones A y B entre una matriz cambiadora y una solución.

co, tendremos:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]_c^2 \cdot [B^{2+}]_s}{[A^+]_s^2 \cdot [B^{2+}]_c} = \frac{y^2}{x^2} \cdot \frac{1-x}{1-y} \cdot \frac{C_{eq.}}{C_o}$$

La curva representativa depende del valor de C_o y se puede comprobar que de dos iones de cargas diferentes, la matriz cambiadora fija preferentemente el que posee la carga más elevada, si la solución exterior es diluida y el que posee la carga más pequeña si la solución exterior está concentrada. Existe un valor de concentración total en solución, para el cual el reparto de los dos iones es sensiblemente igual.

La ventaja de la representación gráfica, es que proporciona un método bastante exacto para controlar los fenómenos experimentales en condiciones determinadas, así como las previsiones de su aplicación.

Una magnitud mucho más importante que la constante de intercambio o coeficiente de selectividad, es el coeficiente de reparto, magnitud fácilmente accesible y que va a constituir la magnitud central de nuestras medidas experimentales.

El coeficiente de reparto se define como la re

lación entre la concentración del catión a estudiar, fijado por el cambiador, y la concentración de dicho catión existente en solución, cuando se ha alcanzado el equilibrio, es decir:

$$P_A = \frac{[A^+]_c}{[A^+]_s} \quad (4)$$

y relacionando esta ecuación con la anterior (3), tendremos

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]_c \cdot [B^+]_s}{[A^+]_s \cdot [B^+]_c} = P_A \cdot \frac{[B^+]_s}{[B^+]_c}$$

de donde

$$P_A = K_{A/B} \cdot \frac{[B^+]_c}{[B^+]_s}$$

por lo tanto el coeficiente de reparto está relacionado con la constante aparente de intercambio y con las concentraciones del ión antagonista en el cambiador y en la disolución.

Para los cálculos, es más fácil definir el coeficiente límite de reparto P^0 , por ejemplo para el ión A^+ , que es el límite del coeficiente de reparto de A^+ cuando la proporción de este ión en la mezcla se hace

infinitamente pequeña, es decir cuando se tienen trazas de A^+ diluidas con B^+ . En la práctica el coeficiente límite de reparto, es válido solo en el dominio de linealidad de la curva de reparto, es decir en las proximidades del origen, cumpliéndose:

$$\begin{aligned} [A^+]_s \ll [B^+]_s \quad \text{y} \quad [B^+]_s \simeq C_o \\ [A^+]_c \ll [B^+]_c \quad \text{y} \quad [B^+]_c \simeq C_{eq.} \end{aligned}$$

de donde

$$P_A^o \simeq K_{A/B} \cdot \frac{C_{eq.}}{C_o}$$

siendo $K_{A/B}$ la constante aparente de intercambio, $C_{eq.}$ la capacidad total equivalente del cambiador y C_o la concentración del ión antagonista B^+ en la disolución, que es también una constante conocida.

Estos razonamientos son aplicables con mucha aproximación al caso de los cambiadores de tipo orgánico o resinas cambiadoras. Sin embargo, en el caso del empleo de cambiadores iónicos de naturaleza inorgánica, los mecanismos de intercambio son algo diferentes y bastante más complicados.

Es muy importante tener en cuenta que las reacciones químicas, sobre todo las reacciones de formación

de complejos, pueden modificar los equilibrios de intercambio iónico y por lo tanto se pueden introducir nuevas posibilidades para la separación de cationes.

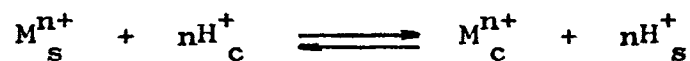
Vamos a considerar, por ejemplo, un cambiador y dos cationes que, en el equilibrio, se reparten entre la matriz cambiadora y la disolución; si añadimos a la misma un reactivo complejante que no penetre en el cambiador, el catión complejado se encuentra retenido en la solución exterior, su afinidad aparente por el cambiador ha sido disminuída y el reparto se puede hacer entonces en favor del otro catión que no está complejado.

De una manera general, se puede decir que la introducción de un compuesto químico que reacciona con unos iones intercambiables, modifica en gran manera los equilibrios de intercambio iónico en los que intervienen dichos iones.

En el caso de cambiadores a base de circonio, como fosfatos, wolframatos, molibdatos de circonio, etc., en los que el cambiador puede estar formado por una red de átomos de Zr(IV) unidos a grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$, WO_4H^- ó MoO_4H^- y a grupos hidroxilo OH, hay que tener en cuenta tanto las reacciones de formación de complejos que se pueden producir en la disolución exterior, como en el interior

del cambiador.

Vamos a considerar que tenemos un cambiador en forma ácida y un catión M^{n+} en la disolución, el equilibrio de intercambio principal será:



pero el cambiador está formado por grupos fosfato o hidroxilo, por lo tanto simultáneamente con este equilibrio se cumplen los siguientes:



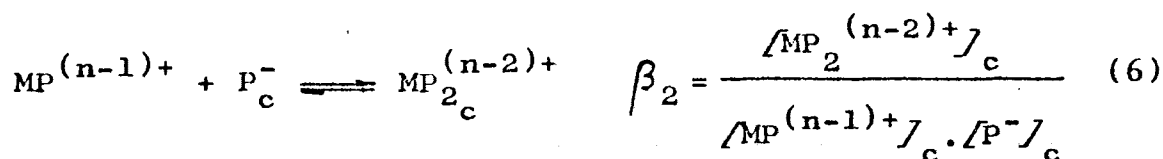
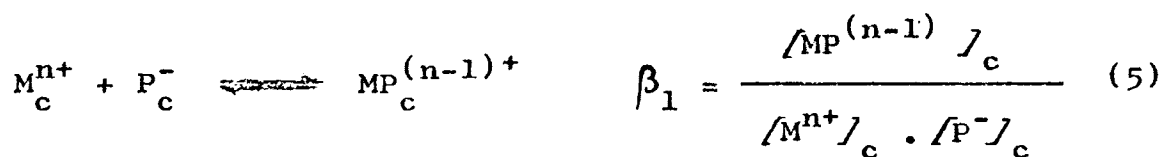
correspondiente a la disociación del ácido fosfórico y



correspondiente simbólicamente a la disociación del grupo hidroxilo. Para simplificar prescindimos de poner correctamente las cargas.

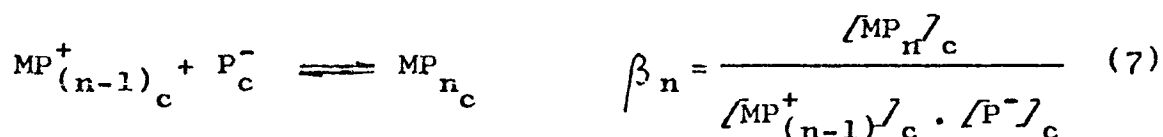
Pero como en el equilibrio, el catión M^{n+} entra en el interior del cambiador, se pueden producir equi

librios de formación de complejos entre éste y los grupos fosfato o hidroxilo:

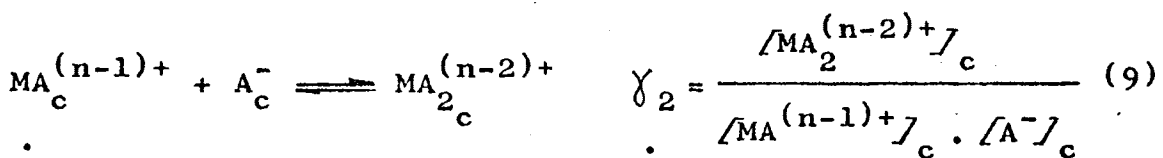
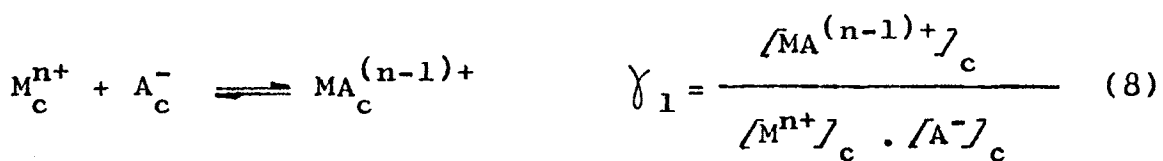


⋮

⋮

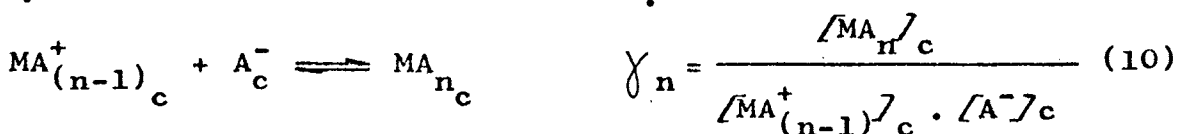


correspondientes a los equilibrios de formación de complejos con el grupo fosfato,

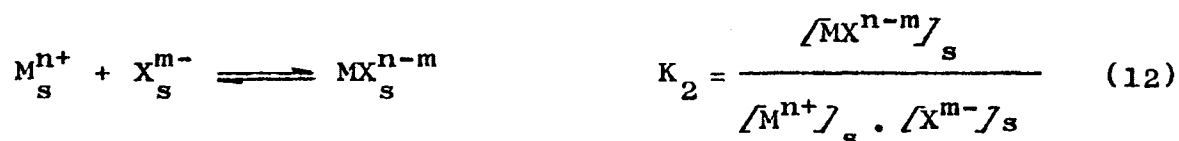
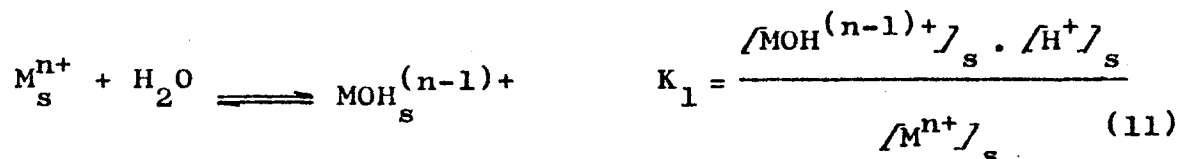


⋮

⋮



correspondientes a la formación de los complejos entre el catión M^{n+} y el grupo hidroxilo (escrito simbólicamente). Por otra parte, en disolución el catión M^{n+} puede formar complejos con el disolvente H_2O o con un complejante X^{m-} , produciéndose los siguientes equilibrios:



En cuanto a las concentraciones, se pueden establecer las siguientes ecuaciones:

$$[M^{n+}]_c^t = [M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + \dots + [MP_n]_c + \\ + [MA^{(n-1)+}]_c + \dots + [MA_n]_c$$

En disolución tendremos

$$[M^{n+}]_s^t = [M^{n+}]_s + [MOH^{(n-1)+}]_s + [MX^{(n-m)+}]_s$$

El equilibrio principal vendrá regido por una

constante aparente condicional, en la que se tienen en cuenta todas las reacciones posibles:

$$K_{nH}^{oM} = \frac{[M^{n+}]_c^t \cdot [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s^t \cdot [H^+]_c^n} \quad (13)$$

así como por una magnitud llamada coeficiente condicional de reparto y que si la concentración del catión M^{n+} es muy pequeña, se llama coeficiente límite condicional de reparto, es decir:

$$P_M^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c^t}{[M^{n+}]_s^t} \quad (14)$$

Ahora bien, tanto la ecuación (13) como la (14), pueden relacionarse con las magnitudes termodinámicas:

$$\begin{aligned} K_{nH}^{oM} &= \frac{[M^{n+}]_c^t \cdot [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s^t \cdot [H^+]_c^n} = \frac{[M^{n+}]_c \cdot \alpha_{M_c} \cdot [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s \cdot \alpha_{M_s} \cdot [H^+]_c^n} = \\ &= \frac{[M^{n+}]_c \cdot [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s \cdot [H^+]_c^n} \cdot \frac{\alpha_{M_c}}{\alpha_{M_s}} = K_{nH}^{oM} \cdot \frac{\alpha_{M_c}}{\alpha_{M_s}} \end{aligned}$$

Siendo K_{nH}^{oM} la constante termodinámica del inter

cambio $M^{n+} - H^+$ y α_{M_c} , α_{M_s} , los coeficientes de Schwarzenbach de distribución de las diferentes especies del catión M^{n+} en las fases sólida y líquida respectivamente.

De la misma manera se puede expresar el coeficiente límite condicional de reparto del catión M^{n+} entre el cambiador y la disolución como:

$$P_M^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + \dots + [MP_n]_c + [MA^{(n-1)+}]_c + \dots + [MA_n]_c}{[M^{n+}]_s + [MOH^{(n-1)+}]_s + [MX^{(n-1)+}]_s}$$

pero se pueden despejar las diferentes concentraciones de las ecuaciones (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11) y (12), pudiendo ponerse:

$$P_M^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c \left(1 + \beta_1 [P^-]_c + \dots + \beta_n [P^-]_c^n + \gamma_1 [A^-]_c + \dots + \gamma_n [A^-]_c^n \right)}{[M^{n+}]_s \left(1 + \frac{K_1}{[H^-]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2} \right)} =$$

$$= \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} \cdot \frac{\left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot [P^-]_c^i + \sum_{j=1}^n \gamma_j \cdot [A^-]_c^j \right)}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^-]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2} \right)} \quad (15)$$

Pero sabemos que la relación $[M^{n+}]_c / [M^{n+}]_s$ es

el coeficiente límite de reparto, por lo que se puede sustituir en función de la constante aparente, de la concentración de H^+ en el cambiador y del pH de la disolución.

En efecto:

$$K_{nH}^M = \frac{[M^{n+}]_c \cdot [H^+]_s}{[M^{n+}]_s \cdot [H^+]_c}$$

$$P_M^o = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} = K_{nH}^M \cdot \frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \quad (16)$$

Por lo tanto sustituyendo la expresión (16) en la (15), tendremos:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \cdot \frac{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot [P^-]_c^i + \sum_{j=1}^n \gamma_j \cdot [A^-]_c^j}{1 + \frac{K_1}{[H^+]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2}}$$

expresión bastante complicada que se puede simplificar realizando algunas consideraciones.

En primer lugar vamos a suponer que la concentración de M^{n+} es pequeña, tanto en el cambiador como en

la disolución y que la concentración de H^+ en el cambiador es prácticamente igual a la capacidad total del cambiador, también despreciamos los complejos en el cambiador que tengan $i \geq 2$ y $j \geq 2$, por lo que tendremos:

$$\begin{aligned} [M^{n+}]_c^t &= [M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + [MA^{(n-1)+}]_c = \\ &= [M^{n+}]_c \left(1 + \beta_1 [P^-]_c + \gamma_1 [A^-]_c \right) \end{aligned}$$

Por otra parte, podemos considerar que C_P^t y C_A^t son las capacidades totales equivalentes respecto a A y a P, por lo que podemos poner

$$C_P^t = [P^-]_c + [PH]_c = [P^-]_c \cdot \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{PH}} \right) \quad (17)$$

$$[P^-]_c = \frac{C_P^t}{1 + \frac{[H^+]_c}{K_{PH}}}$$

Sustituyendo en la expresión (17), tendremos .

$$[M^{n+}]_c^t = [M^{n+}]_c \left(1 + \beta_1 \frac{c_P^t}{1 + \frac{[H^+]_c}{K_{PH}}} + \gamma_1 [A^-]_c \right) =$$

$$= [M^{n+}]_c (a + \gamma [A^-]_c) \quad (18)$$

ya que β_1 , c_P^t , $[H^+]_c$ y K_{PH} son constantes.

También podemos hacer:

$$c_A^t = [A^-]_c + [AH]_c + [MA^{(n-1)+}]_c =$$

$$= [A^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{AH}} + \gamma_1 [M^{n+}]_c \right) =$$

$$= [A^-]_c (b + \gamma [M^{n+}]_c)$$

de donde

$$[A^-]_c = \frac{c_A^t}{b + \gamma [M^{n+}]_c} \quad (19)$$

Sustituyendo en la expresión del coeficiente

límite de reparto, tendremos:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^M \cdot \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \cdot \frac{a + \gamma \frac{C_A^t}{b + \gamma [M^{n+}]_c}}{\alpha_{M_s}}$$

Si se emplean pequeñas concentraciones del ca
tión, se pueden considerar varios términos constantes,
quedando la expresión del coeficiente límite de reparto
como

$$P_M^{o'} = K_o \cdot \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n$$

siendo

$$K_o = K_{nH}^M \cdot \frac{a + \gamma \frac{C_A^t}{b + \gamma [M^{n+}]_c}}{\alpha_{M_s}}$$

En la práctica se pueden presentar varios casos:

a) $[M^{n+}]_c^t < C_A^t$ y suponiendo γ grande, se cumple

$$[M^{n+}]_c^t = [MA^{(n-1)+}]_c$$

por lo que de las dos ecuaciones (18) y (19) se obtiene:

$$C_A^t = [A^-]_c + [AH]_c + [M^{n+}]_c^t \quad (20)$$

pero sabemos que

$$[A^-]_c + [AH]_c = [A^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{AH}} \right)$$

de donde sustituyendo en (20):

$$C_A^t - [M^{n+}]_c^t = [A^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{AH}} \right) = b \cdot [A^-]_c$$

$$[A^-]_c = \frac{1}{b} \left(C_A^t - [M^{n+}]_c^t \right)$$

y sustituyendo en la expresión que nos da el coeficiente de reparto tendremos:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \cdot \frac{a + \gamma [A^-]_c}{\alpha_{M_s}} =$$

$$= K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{1}{\alpha_{M_s}} \left(a + \frac{\gamma}{b} C_A^t - [M^{n+}]_c^t \right) \quad (21)$$

Cuando la concentración total de M^{n+} es pequeña, según la expresión anterior, el coeficiente límite condicional de reparto es una función decreciente de $[M^{n+}]_c^t$ (si α_{M_s} permanece constante).

b) Si $[M^{n+}]_c^t$ es del mismo orden aproximadamente que C_A^t y γ no tiene un valor alto, podemos hacer

$$[M^{n+}]_c^t = [M^{n+}]_c (a + \gamma [A^-]_c)$$

$$C_A^t = [A^-]_c (b + \gamma [M^{n+}]_c)$$

$$[M^{n+}]_c = \frac{[M^{n+}]_c^t}{a + \gamma [A^-]_c} \quad (22)$$

$$\frac{C_A^t}{[A^-]_c} = b + \gamma [M^{n+}]_c \quad y$$

$$[M^{n+}]_c = \frac{\frac{C_A^t}{[A^-]_c} - b}{\gamma} = \frac{C_A^t - b[A^-]_c}{\gamma [A^-]_c}$$

Igualando quedaría:

$$\frac{[M^{n+}]_c^t}{a + \gamma [A^-]_c} = \frac{C_A^t - b[A^-]_c}{\gamma [A^-]_c}$$

$$\frac{C_A^t - b[A^-]_c}{[M^{n+}]_c^t} = \frac{\gamma [A^-]_c}{a + \gamma [A^-]_c}$$

De todo esto se deduce que al aumentar $[M^{n+}]_c^t$, disminuye el coeficiente límite condicional de reparto.

c) Finalmente si $[M^{n+}]_c^t > C_A^t$ y γ tiene un valor elevado se cumple:

$$[M^{n+}]_c^t = [M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + C_A^t$$

pero se puede poner:

$$[M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c = [M^{n+}]_c \cdot a$$

$$[M^{n+}]_c = \frac{[M^{n+}]_c^t - C_A^t}{a}$$

y por consiguiente, de la expresión (22)

$$[M^{n+}]_c^t = \frac{[M^{n+}]_c^t - C_A^t}{a} \cdot (a + \gamma [A^-]_c)$$

$$\frac{a \cdot [M^{n+}]_c^t}{[M^{n+}]_c^t - C_A^t} - a = \gamma [A^-]_c$$

de donde

$$\gamma [A^-]_c = \frac{a - C_A^t}{[M^{n+}]_c^t - C_A^t}$$

Sustituyendo en la expresión del coeficiente límite de reparto, tendremos:

$$P_M^{o'} = a \cdot K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{1 + \frac{C_A^t}{[M^{n+}]_c^t - C_A^t}}{\alpha_{M_s}}$$

función decreciente respecto a $[M^{n+}]_c^t$ o lo que es lo mismo que el coeficiente límite de reparto disminuye a medida que $[M^{n+}]_c^t$ aumenta en disolución, pero cuando dicha concentración es suficientemente grande, se puede poner:

$$P_M^{o'} = a \cdot K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{1}{\alpha_{M_s}}$$

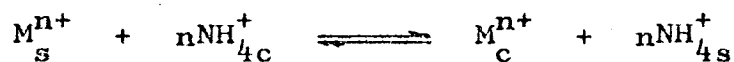
pudiendo incluso saturarse el cambiador en forma metálica M^{n+} .

II.1.1) Estudio teórico del cálculo de los coefi-
cientes de reparto de intercambio iónico.
Aplicación de la teoría de Debye-Hückel a
la corrección de los valores de los coefi-
cientes de reparto experimentales.

En todo lo anteriormente expuesto, resalta una cuestión fundamental y es, que si la concentración del catión M^{n+} total es pequeña, el coeficiente de reparto es independiente de dicha concentración, siendo únicamente función entre otras muchas cosas de la concentración de H^+ en disolución. En efecto, la ecuación (21) se reduce a:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^M \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n$$

si el intercambio se lleva a cabo entre el catión y los iones hidrógeno contenidos en el interior del cambiador, pero si se produce con iones amonio, tendríamos el equilibrio:



cuya constante termodinámica será:

$$K_{nNH_4}^{oM} = \frac{a_{M_c} \cdot a_{NH_{4s}}^n}{a_{M_s} \cdot a_{NH_{4c}}^n}$$

y con un coeficiente de reparto:

$$P_M^o = \frac{a_{M_c}}{a_{M_s}} = K_{nNH_4}^{oM} \cdot \frac{a_{NH_4c}^n}{a_{NH_4s}^n}$$

Cuando se expresa la constante en función de las concentraciones molares, la constante de intercambio tendrá un valor distinto, que se podrá deducir de la termodinámica si se conoce dicho valor, así como los factores de actividad.

En efecto:

$$K_{nNH_4}^{oM} = \frac{[M^{n+}]_c \cdot \gamma_{M_c}^{n+} \cdot [NH_4^+]_s \cdot \gamma_{NH_4s}^n}{[M^{n+}]_s \cdot \gamma_{M_s}^{n+} \cdot [NH_4^+]_c \cdot \gamma_{NH_4c}^n}$$

y despejando la relación $[M^{n+}]_c / [M^{n+}]_s$, o lo que es lo mismo el coeficiente de reparto, tendremos:

$$P_M = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} \cdot K_{nNH_4}^{oM} \cdot \frac{\gamma_{M_s}^{n+} \cdot \gamma_{NH_4c}^n}{\gamma_{M_c}^{n+} \cdot \gamma_{NH_4s}^n} \cdot \frac{[NH_4^+]_c^n}{[NH_4^+]_s^n}$$

expresión que puede simplificarse mucho si estamos en el caso a) anteriormente mencionado, es decir, aquel en el que las condiciones son las siguientes:

$$\begin{aligned} [M^{n+}]_s &<< [NH_4^+]_s & y \\ [M^{n+}]_c &<< [NH_4^+]_c \end{aligned}$$

to de la disolución será el de una disolución diluída que obedece a las leyes de Henry". En este caso, las desviaciones del comportamiento ideal son debidas a la interacción mutua de las cargas eléctricas de los iones.

P. Debye y E. Hückel (245), han deducido una fórmula para calcular los coeficientes de actividad, estrechamente unida a la fuerza iónica, concepto introducido por Lewis y Randall (246), que definieron como:

$$\mu_m = \frac{1}{2} \sum m_j \cdot Z_j^2$$

siendo m_j la molalidad y Z_j la carga del ión considerado. Para soluciones acuosas diluidas, la molalidad se confunde con la molaridad.

La fórmula deducida por Debye-Hückel es la siguiente:

$$\log f_i^{\pm} = -A \cdot Z_i^+ \cdot Z_i^- \sqrt{\mu} = -A \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (23)$$

siendo f_i el coeficiente de actividad, A es una constante para cada disolvente a una temperatura dada. Para el agua a 25°C A tiene el valor 0,509. Z_i es la carga del ión y μ la fuerza iónica.

Es preciso hacer notar que la fórmula (23) es sólo aplicable para calcular los coeficientes de activi-

Tomando logaritmos en esta expresión nos queda

$$\log P_M = \log \text{cte} - n \log \gamma_{\text{NH}_4^+}_s$$

que es la ecuación de una recta de pendiente $(-n)$.

En cambio, cuando las disoluciones no son diluidas, es necesario tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica, ya que ni $\gamma_{M_s}^{n+}$, ni $\gamma_{\text{NH}_4^+}_s^n$ son iguales a la unidad, sino inferiores a ella, si la fuerza iónica no es excesivamente alta. Por lo tanto en este caso nos quedaría

$$\log P_M^{\text{exp}} = \log \text{cte} + \log \gamma_{M_s}^{n+} - n \log \gamma_{\text{NH}_4^+}_s - n \log \gamma_{\text{NH}_4^+}_s^n$$

En nuestras experiencias hemos empleado disoluciones de muy diferente fuerza iónica, por lo que al representar el logaritmo del coeficiente de reparto experimental en función de la concentración de ión amonio en disolución, no se obtiene una recta de pendiente $(-n)$. Para tener rectas de dichas características, debemos llevar a cabo una corrección teniendo en cuenta los factores de actividad calculados mediante la teoría de Debye-Hückel.

El primer postulado de la teoría de Debye-Hückel dice: "Si los iones de un electrolito pierden sus cargas y se transforman en partículas neutras, el comportamiento

mentales y variable con los iones.

Harned y Owens (250) han estudiado los coeficientes de actividad del ClNH_4 entre 0,1 y 4,0M y obtienen para C el valor de -0,0303.

De esta manera se pueden calcular los factores de actividad de los iones en las disoluciones.

Para hacer una corrección de los coeficientes de reparto hay que tener en cuenta, que los valores medidos son valores experimentales y los que se alinean según una recta de pendiente (-n), son los termodinámicos o ideales. Para transformar los experimentales en ideales o termodinámicos, no hay más que corregirlos, teniendo en cuenta los factores de actividad.

Así podemos poner:

$$\log P_M = \text{cte} - n \log [\text{NH}_4^+]_s \quad (25)$$

$$\log P_M^{\text{exp}} = \text{cte} + \log \gamma_{M_s}^{n+} - n \log \gamma_{\text{NH}_4^+} - n \log [\text{NH}_4^+]_s$$

$$\log P_M^{\text{exp}} - \log \gamma_{M_s}^{n+} + n \log \gamma_{\text{NH}_4^+} = \text{cte} - n \log [\text{NH}_4^+]_s \quad (26)$$

Se pueden igualar las ecuaciones (25) y (26)

dad de disoluciones cuya fuerza iónica es pequeña, es decir, para valores de $\mu < 0,02$.

Por el contrario, cuando la fuerza iónica tiene un valor $0,02 < \mu < 0,2$ es necesario emplear la fórmula:

$$-\log f_i^+ = \frac{A \cdot Z_i^+ \cdot Z_i^- \sqrt{\mu}}{1 + \frac{0}{a} \cdot B \sqrt{\mu}} \quad (24)$$

dada por Glasstone (247), donde $\frac{0}{a}$ tiene el valor de 10^{-8} y B es del orden de $0,325 \cdot 10^8$ a 0°C y $0,329 \cdot 10^8$ a 25°C .

Por lo tanto la fórmula (24) se puede reducir a la siguiente:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

En medios un poco más concentrados, es preciso añadir un término de corrección, dado por Hückel (248) y Brönsted (249) y la fórmula que hay que aplicar será:

$$-\log f_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + C' \mu$$

en donde C' es una constante deducida de los datos experi

$$\log P_M = \log P_M^{\text{exp}} - \log \gamma_{M_s^{n+}} + n \log \gamma_{\text{NH}_4^+}$$

de donde

$$P_M = P_M^{\text{exp}} \cdot \frac{\gamma_{\text{NH}_4^+}^n}{\gamma_{M_s^{n+}}}$$

Por lo tanto, para transformar el coeficiente experimental de reparto en coeficiente teórico de reparto, no hay más que multiplicar aquellos por la relación $\gamma_{\text{NH}_4^+}^n / \gamma_{M_s^{n+}}$.

Experimentalmente nos hemos limitado a representar los valores de los logaritmos de los coeficientes de reparto medidos experimentalmente, en función de los logaritmos de las concentraciones de ión amonio en solución, haciendo correcciones sólo en algunos casos. Se puede apreciar que dichos logaritmos varían decreciendo a medida que aumenta la concentración de ión amonio y además no lo hacen según una recta de pendiente $(-n)$, observándose muchos cambios de pendiente.

II.2) Tratamiento teórico de las propiedades analí-
tico-físico-químicas de los medios semiacuo-
sos empleados en el presente trabajo.

II.2.1) Introducción

Como sabemos, una manera de variar la afinidad de una especie química por un cambiador, tanto orgánico como inorgánico, consiste en favorecer la entrada en su interior, bien aumentando la estabilidad del complejo formado con el grupo funcional correspondiente o bien el par iónico con el mismo en el interior. La formación del complejo se favorece añadiendo el complejante correspondiente y eventualmente llevando el pH a un valor apropiado, o bien manejando la constante dieléctrica de la solución para estabilizar las asociaciones iónicas, añadiendo generalmente un disolvente orgánico que al formar una mezcla semiacuosa rebaja debidamente el valor de la constante dieléctrica.

En el presente trabajo hemos estudiado las variaciones de afinidad de las especies químicas Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por el molibdato de circonio, al añadir diferentes disolventes orgánicos tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y acetona en medio complejante yoduro amónico. Los cinco disolventes estudiados son miscibles con el agua en todas las proporciones, disminuyendo las constantes dieléctricas del meta-

no! al isopropanol en la serie de los alcoholes, apreciándose en la Tabla I como varían las constantes dieléctricas de sus mezclas con el agua (251).

TABLA I

Constantes dieléctricas de las mezclas agua alcoholes
y agua-acetona

% Peso alcohol o acetona	H ₂ O- Metanol	H ₂ O- Etanol	H ₂ O- Propanol-1	H ₂ O- Propanol-2	H ₂ O Acetona
0	80,4	80,4	80,4	80,4	80,4
10	75,8	74,6	73,5	73,1	73,0
20	71,0	68,7	66,5	65,7	67,0
30	66,0	62,6	59,2	58,4	61,0
40	61,2	56,5	51,7	51,1	54,6
50	56,5	50,4	44,3	43,7	48,2
60	51,5	44,7	37,5	36,3	41,8
70	46,5	39,1	31,6	29,6	35,7
80	41,5	33,9	26,8	24,4	29,6
90	36,8	29,0	23,3	29,0	24,0
100	32,3	25,0	20,8	18,6	19,1

Representando gráficamente la constante dieléctrica de las mezclas en función del tanto por ciento en peso de alcohol o acetona, se obtiene la figura 3 en la que se

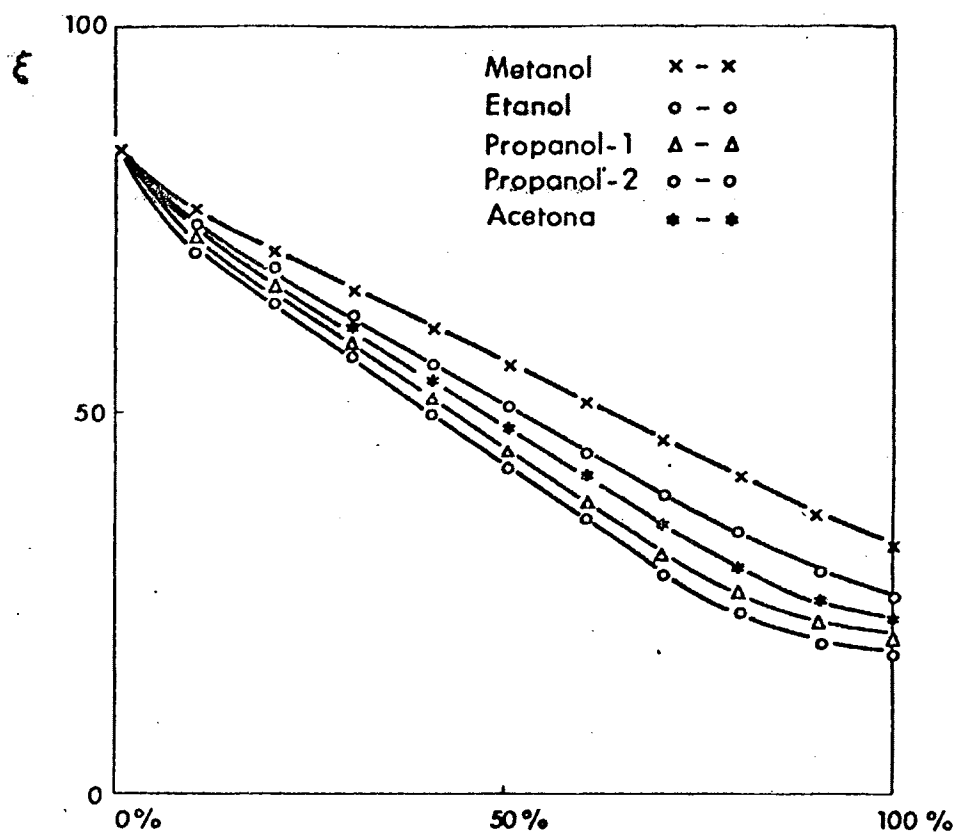


Fig. 3.- Constantes dieléctricas de las mezclas de agua-alcoholes o acetona.

aprecia que la variación no es lineal en todo el intervalo de porcentaje, sobre todo en el caso de las mezclas agua - propanol-2, así como en otras mezclas no empleadas en el presente trabajo: agua-dioxano, agua-etilenglicol, etc. En el intervalo de proporcionalidad, se demuestra que la constante dieléctrica de las mezclas viene dada por la ecuación:

$$\epsilon_M = \epsilon_{H_2O} \cdot x + \epsilon_{dis.} \cdot (1 - x)$$

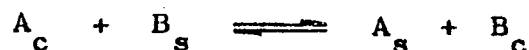
en donde ϵ_M es la constante dieléctrica de la mezcla, ϵ_{H_2O} la del agua, $\epsilon_{dis.}$ la del disolvente, x la proporción en peso de agua y $(1 - x)$ la del disolvente orgánico.

II.2.2) Consideraciones teóricas sobre la influencia de los disolventes en los equilibrios de intercambio iónico sobre cambiadores inorgánicos.

En principio un cambiador iónico inorgánico debe comportarse frente a un disolvente externo, del mismo modo que un cambiador orgánico o resina cambiadora de iones. Sabemos que éstas absorben disolvente, el cual penetra en los intersticios de la macromolécula, solvatando los grupos responsables del intercambio y produciendo un hinchamiento de la matriz (252), que en algunos casos pue

de ser importante, dependiendo de varios factores: afinidad del grupo funcional y del ión responsable de intercambio por el disolvente considerado, tipos de disolventes, índice de entrecruzamiento ("taux de pontage" o "cross-linkage"), constante dieléctrica del disolvente, etc.

Los cambiadores iónicos inorgánicos sufren también el efecto de solvatación debido al disolvente externo, pero el hinchamiento correspondiente es bastante menor, ya que no se trata de sustancias tan elásticas como las resinas. De todas formas, lo que en realidad tiene interés analítico, es el tratamiento teórico de la diferencia y modificación de la afinidad de los iones por una matriz inorgánica, como consecuencia de la modificación de la constante dieléctrica del disolvente externo, así como de la introducción de determinadas sustancias con propiedades complejantes. Para comprender todo esto mediante un breve tratamiento, supongamos un equilibrio de intercambio iónico simple:



es decir, la especie A presente originariamente en el interior del cambiador, se intercambia por la especie B, presente originariamente en la disolución exterior, hasta llegar mediante la evolución a un estado de equilibrio,

evolución que viene caracterizada por la variación de energía libre

$$\Delta G = -2,303 RT \log K_{A/B}^o$$

incremento nulo en el equilibrio y siendo $K_{A/B}^o$ la constante termodinámica de intercambio. En el equilibrio se cumplirá:

$$K_{A/B}^o = \frac{a_{B_c} \cdot a_{A_s}}{a_{B_s} \cdot a_{A_c}}$$

siendo tanto mayor la diferencia de afinidad, cuanto mayor sea la energía libre, que tiene, como sabemos, dos orígenes:

a) Cuando se sustituye el ión A por el B de diferente tamaño, la matriz cambia de volumen, (sobre todo si se trata de una resina). Si por ejemplo, el ión B es de menor volumen que el A, ocupará en el cambiador un volumen menor y las fuerzas elásticas de aquel tenderán a contraerlo, descansando por consiguiente en su esfuerzo de expansión. Resulta pues un trabajo de contracción efectuado por el cambiador y correspondiente a una disminución de energía libre $\Delta G_H < 0$, (siendo ΔG_H la disminución de energía libre correspondiente a la variación del hinchamiento, energía que debe ser nula o muy pequeña en el caso de los cambiadores iónicos inorgánicos) y por lo

tanto en la expresión de $\log K_{A/B}^0$ hemos de introducir un primer término positivo, que expresa que el cambiador presenta una marcada preferencia por los iones solvatados de más pequeño tamaño, (menor radio iónico solvatado).

En primera aproximación, la variación de la energía de hinchamiento, puede expresarse como el producto de la presión de hinchamiento p_H por la variación de volúmenes molares parciales en forma A y en forma B es decir:

$$\Delta G_H = -p_H (\nu_A - \nu_B)$$

y según esta expresión, la diferencia de afinidad entre A y B por el cambiador, será proporcional a la diferencia de volumen de los iones hidratados (253) y si los iones A y B tienen diferente carga, hay que sustituir $\nu_A - \nu_B$ por $Z_B \nu_A - Z_A \nu_B$.

En realidad, esta expresión no es demasiado exacta, puesto que se ha supuesto que p_H es constante, lo cual no es cierto, sino que depende de ν_A y ν_B y además debido a que la variación de volumen del cambiador no se debe únicamente a la sustitución de A por B, sino también a un movimiento de moléculas de disolvente por ósmosis y por equilibrio de Donnan.

b) A esta variación de energía libre debida a la variación de hinchamiento, se añade una variación de energía libre de origen químico, debida a las interacciones de los iones intercambiados con los grupos funcionales, principalmente por formación de complejos y pares iónicos.

Efectivamente, en ausencia de formación de complejos, los grupos funcionales del cambiador ejercen sobre los iones intercambiables una atracción electrostática, tanto más intensa cuanto menor sea la constante dieléctrica del medio y cuanto menores sean los radios iónicos de los cationes solvatados. Como los iones tienen generalmente dimensiones muy parecidas, el intercambio de un ión por otro no implica grandes variaciones de energía libre por este efecto, el cual es casi siempre poco importante.

Por el contrario, ciertos grupos funcionales tienen la propiedad de formar complejos, algunas veces muy estables. En este caso el intercambio de un catión por otro, implica una gran variación de energía libre si las estabilidades de los complejos son considerables.

Así pues, la constante de intercambio de los iones sobre un cambiador puede descomponerse en varios

términos, cada uno de los cuales corresponde a uno de los fenómenos descritos,

$$\log K_{A/B}^o = \frac{p_H (\nu_A - \nu_B)}{2,3 RT} + \Delta(pK_{\text{pares iónicos}}) + \Delta(pK_{\text{complejos}})$$

y teniendo en cuenta los factores de actividad, puede definirse una constante de intercambio

$$\log K_{A/B} = \log K_{A/B}^o + \log \frac{\gamma_{A_c} \cdot \gamma_{B_s}}{\gamma_{A_s} \cdot \gamma_{B_c}}$$

Por otra parte, es indudable que el coeficiente de reparto, magnitud fácilmente accesible en el estudio de equilibrios de intercambio iónico, deberá venir influenciado de la misma forma que la constante de intercambio iónico. Y es indudable también que el término $\Delta(pK_{\text{complejos}})$, estará fuertemente afectado cuando se cambie el disolvente, ya que dicho cambio implica una variación de la constante dieléctrica, alterándose en consecuencia la constante de disociación de los complejos implicados.

En efecto, si consideramos el complejo MX disuelto en un disolvente incapaz de ceder la partícula X, pero susceptible de captarla por solvatación, es decir:



donde S es dicho disolvente, puede definirse una constante de disociación del complejo MX

$$K_c = \frac{[M^+] [SX^-]}{[MX]}.$$

actuando el disolvente sobre el complejo de dos formas:

a) En primer lugar solvatando las especies químicas constituyentes del complejo, afectando a los valores de dicho complejo, ionizándolo y dando lugar a un par iónico



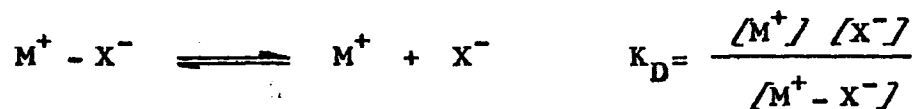
siendo $m = p + q$ y definiéndose una constante de solvólisis

$$K_S = \frac{[MX]}{[M^+ - X^-]}$$

que depende de la reaccionabilidad del disolvente frente a la partícula, (de la solvatación).

b) En segundo lugar, mediante la constante dieléctrica influyendo sobre la disociación del par ióni

co según el equilibrio



y considerando la reacción global



definiremos una constante global de disociación:

$$K_c = \frac{[M^+] [X^-]}{[MX]} = \frac{[M^+] [X^-]}{[MX] + [M^+ - X^-]} = \frac{\frac{[M^+] [X^-]}{[M^+ - X^-]}}{\frac{[MX]}{[M^+ - X^-]} + 1} = \frac{K_D}{K_S + 1}$$

Así pues, a la vista de estas consideraciones, para dos disolventes con la misma constante dieléctrica, el que más fuertemente solvate las partículas que forman el complejo, más profundamente lo disociará. Si el disolvente es muy básico, captará con facilidad el catión metálico del complejo, haciendo K_s muy pequeña y aumentando K_c , es decir, la disociación del complejo, lo cual trae consigo una influencia notable en el equilibrio de intercambio iónico.

La diferencia de afinidad entre dos iones para un mismo cambiador, es diferente según el disolvente uti

lizado. Hasta la fecha no se dispone más que de un número limitado de resultados experimentales, relativos principalmente a los intercambios de los iones H^+ , Ag^+ , alcalinos y otros, entre una resina sulfonato y sus disoluciones y entre resinas amonio cuaternario, en forma cloruro (254) y disoluciones de U(VI).

II.3) Estudio teórico de la preparación de cambia-
dores iónicos inorgánicos mediante la téc -
nica de precipitación en disolución homogé -
nea. Aplicación a la preparación del molib -
dato de circonio.



Las matrices inorgánicas cambiadoras de iones han sido preparadas hasta hace pocos años mediante un procedimiento clásico, es decir, mezclando la sal del ca tión con la sal o el ácido del anión correspondiente, pe ro los productos sólidos así obtenidos presentan muchos problemas, como son: dificultad en el filtrado, contamina ción por adsorción y oclusión de impurezas, estequiome- tría no definida dependiendo en muchos casos de las con- diciones de precipitación, etc.

Los métodos convencionales de mejorar el tama- ño de partícula y la pureza de los precipitados, son muy bien conocidos y recomiendan trabajar con soluciones di luídas y añadir el precipitante lentamente con agitación, así como llevar a cabo la precipitación en caliente, de- jando digerir los precipitados para reducir la coprecipi- tación y oclusión de impurezas y aumentar el tamaño de los cristales. Pero incluso empleando soluciones dilui- das en caliente y agitación rápida, es imposible evitar las sobresaturaciones en las proximidades del precipitan- te añadido. En muchos casos es necesario recurrir a la técnica de precipitación en disolución homogénea, en don- de el precipitado es obtenido lentamente, al no producir se un valor alto de $\frac{Q - S}{S}$.

La idea de controlar cinéticamente la precipitación para obtener un producto mejor, se empleó para la precipitación y separación del aluminio. Así Stock (255) utilizó una mezcla de soluciones de yoduro y yodato potásico para eliminar el ácido formado por la hidrólisis del cloruro de aluminio, en la precipitación del óxido de aluminio hidratado, mientras que Chancel (256) utilizó una solución de tiosulfato sódico para el mismo propósito. Willard y Tang (257) introdujeron un gran avance en este campo, al describir en 1.937 la precipitación del sulfato básico de aluminio, mediante un método en el que se añadía urea a la disolución de aluminio para producir iones amonio lentamente, mediante la hidrólisis de la urea durante el calentamiento. Por lo tanto se puede decir que la técnica de precipitación en disolución homogénea nació en esta fecha.

Es muy importante el estudio del papel de la nucleación en la formación de precipitados, en particular en la técnica de precipitación en disolución homogénea.

Los experimentos llevados a cabo por Von Weimarn (258) llegan a la conclusión de que la concentración de los reactivos determina la cuantitatividad de la precipitación y el tamaño de las partículas, en precipitados muy poco solubles. El tamaño de las partículas aumen

ta al aumentar la solubilidad y al disminuir la concentración de los reactivos. Aunque la teoría es incompleta y hay muchos ejemplos de comportamiento anómalo, las observaciones de Von Weimarn son todavía la mejor guía práctica para obtener las mejores condiciones de formación de precipitados.

Es en general conocido que la formación de precipitados implica dos procesos: la formación y el crecimiento del núcleo. Estos aspectos han sido discutidos por O'Rourke y Johnson (259) en un informe referente al mecanismo de formación de precipitados. Hay desacuerdo entre los autores, en lo que se refiere a los pasos que llevan a la formación de los núcleos y al número de pares iónicos requeridos. Turnbull (260) ha llegado a la conclusión de que el tamaño de los núcleos es una función del grado de saturación y que el número de pares iónicos puede llegar a cien para la mayoría de los núcleos.

Existen muchas teorías con relación al papel de la nucleación, pero cualesquiera que sean los mecanismos de precipitación en solución homogénea, se puede decir que los resultados obtenidos son superiores a los de la precipitación convencional.

La técnica de precipitación en disolución homo-

génea puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos:

1º.- Aumento del pH

Este método fue originalmente desarrollado por Willard y Tang (254) para la precipitación de sales básicas de aluminio. Como ya hemos mencionado antes, el aumento del pH se producía por hidrólisis de la urea, que como depende de la temperatura se puede controlar la precipitación total del aluminio. Durante el curso de su trabajo, estos autores notaron que era necesaria la presencia de un anión adecuado para obtener precipitados densos. La razón de esto no parece entenderse muy bien, pero Gordon, Satusky y Willard (261) sugirieron que el anión podía servir como tampón y controlar el pH, ser incorporado al precipitado formando una sal básica y podía reducir la concentración del catión por formación de complejos.

2º.- Liberación de un anión

En este método los aniones precipitantes se generan lentamente en las soluciones que contienen los iones metálicos a precipitar, controlando la hidrólisis de los compuestos adecuados, bajo unas condiciones necesarias para la formación de precipitados insolubles. La hidrólisis de la tioacetamida en la precipitación de los

sulfuros ha sido estudiada por Broad y Barnard (262), obteniendo como resultado que no siempre se puede utilizar la tioacetamida en lugar del sulfuro de hidrógeno en la precipitación de los sulfuros. •

32.- Liberación de cationes

Se puede llevar a cabo la precipitación en solución homogénea, controlando los cationes liberados mediante complejos solubles, en soluciones que contienen los aniones deseados.

Este método se puede subdividir en:

- a) Liberación de cationes a pH constante
- b) Liberación de cationes por cambio de pH
- c) Liberación de cationes por desplazamiento

a) Este método ha sido desarrollado por Mac. Nevin y Dunton (263) en la preparación de óxido de hierro hidradado; para ello se forma el complejo EDTA - Fe(III) y después se ajusta el pH al valor conveniente, destruyéndose el complejo por ebullición con peróxido de hidrógeno, para producir un precipitado denso. Trabajos posteriores han demostrado que la aplicabilidad del método depende de la estabilidad de los complejos, del grado de insolubilidad del precipitado y de la posible acción ca-

talítica del peróxido de hidrógeno sobre las partículas del precipitado.

b) La estabilidad de los complejos depende del pH y se puede llevar a cabo una precipitación, disminuyendo el valor del pH hasta tal punto que el complejo del metal se destruya. Heyn y Schupak (264) utilizaron persulfato amónico para precipitar el bario de su complejo con EDTA. El método está limitado por el hecho de que la estabilidad de los complejos no disminuye rápidamente a un pH dado, sino en un intervalo de pH.

c) En este método el metal que va a ser precipitado, se compleja y se añade a una disolución de otro metal que forma un complejo más estable. El metal que forma el complejo menos estable es reemplazado en la solución y precipita; de esta manera se ha precipitado el sulfato de bario, añadiendo una disolución de níquel a una solución que contenía el complejo EDTA-bario e iones sulfato (265).

42.- Síntesis de reactivos

Desde hace unos cuantos años se ha venido prestando gran importancia a este método, en el que un reactivo orgánico quelatante es sintetizado en solución en

presencia de iones metálicos, con los cuales se combina para formar un precipitado. Salensin y Gordon (266) utilizaron la síntesis de la dimetilglioxima en presencia de iones níquel.

52.- Precipitación de mezclas de disolventes

En este método se prepara la solución original con todos los reactivos y una cantidad suficiente de un disolvente orgánico miscible que sea más volátil que el agua, para disolver el quelato metálico y prevenir su precipitación. Al calentar la solución se volatiliza el disolvente orgánico produciéndose la precipitación. Howich y Jones (267) han descrito la precipitación de varios 8-hidroxiquinoleatos metálicos mediante este procedimiento.

62.- Cambio de valencia

Se puede utilizar el cambio controlado de la valencia para lograr la precipitación. Willard y Yu (268) han empleado este método para la separación del cerio de otras tierras raras mediante la oxidación del yodato de cerio (III), en una solución de ácido nítrico con bromato o persulfato, produciéndose un denso precipitado.

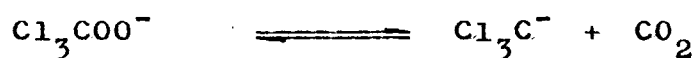
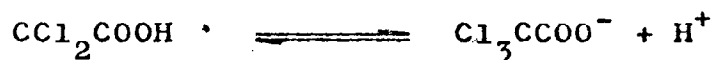
7^a.- Acción fotoquímica

Se pueden emplear reacciones fotoquímicas para alterar las condiciones de una solución y producir la precipitación. Yen y Yan (269) generaron bromuro fotoquímicamente para destruir el oxalato utilizado como agente enmascarante en la precipitación del selenito de tántalo.

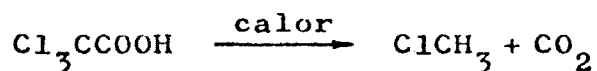
El molibdato de circonio que vamos a emplear en todas nuestras experiencias ha sido ya utilizado por muchos autores, tales como: Kraus y Phillips (270), Maeck, Kussy y Rein (271), Amphlett, Mc Donald y Redman (272), Krauss, Carlson y Johnson (273), Kraus (274), Cruch, Corbett y Willis (275), Kraus, Phillips, Carlson y Johnson (276), Sánchez Batanero, May y Burriel Martí (243), Sánchez Batanero y May (277), etc., pudiendo comprobar que el compuesto presenta excelentes propiedades cambiadoras de ión, siendo por otra parte, difícilmente manejable, puesto que el producto obtenido mediante una precipitación clásica añadiendo una disolución de heptamolibdato amónico: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sobre nitrato o cloruro de circonilo, es muy gelatinoso lo cual le confiere malas propiedades mecánicas, presentando gran poder de adsorción, tanto que las impurezas que adsorbe son muy difíciles de eliminar.

Se puede llevar a cabo la precipitación del mo

libdato de circonio mediante la técnica de precipitación en disolución homogénea. Para ello, el producto obtenido mediante una forma clásica se redisuelve con tricloroacético y se vuelve a precipitar por calentamiento de la disolución resultante, probablemente mediante las siguientes reacciones (278)



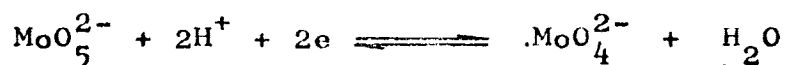
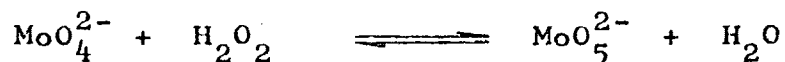
es decir globalmente



Sin embargo, por este procedimiento el molibdeno puede sufrir con facilidad procesos rédox, obteniéndose el llamado "azul de molibdeno", de grado de oxidación no bien determinado y cuya presencia es indeseable en los equilibrios de intercambio iónico.

Nosotros hemos puesto a punto una técnica de preparación de molibdato de circonio, mediante la precipitación en disolución homogénea.

Sabemos por la bibliografía (279) que los iones Mo(VI) catalizan la reducción del agua oxigenada, por formación de un peroxianión más o menos estable según:



Estos peroxianiones son momentáneamente más estables que los compuestos insolubles de Mo(VI) con Zr(IV), es decir, que si un precipitado de molibdato de circonio obtenido clásicamente, se trata con agua oxigenada, se disuelve el precipitado gelatinoso obtenido, formándose un complejo amarillo que se destruye por ebullición, volviendo a precipitar el molibdato de circonio.

En la segunda reacción se puede ver que es necesario un aporte de protones y electrones que tienen que ser cedidos por algún reactivo, como puede ser el ácido clorhídrico. Para ver las condiciones en las que se ha de realizar la precipitación, vamos a hacer un estudio teórico de las especies en disolución.

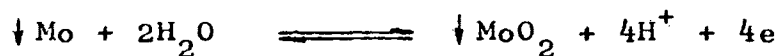
II.3.1) Diagramas tensión - pH para el sistema del molibdeno.

Para realizar un estudio teórico de los sistemas rédox presentes en las disoluciones utilizadas, hemos acudido a la bibliografía especializada (280), en donde hemos encontrado los siguientes valores para los distintos sistemas del molibdeno.

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



con un potencial

$$E = -0,072 + \frac{0,06}{4} \log [\text{H}^+]^4 = -0,072 - 0,06 \text{ pH}$$

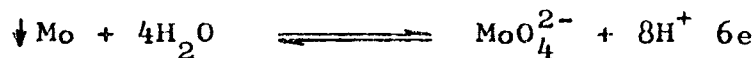
de donde el potencial normal condicional será:

$$E^\circ_c = -0,072 - 0,06 \text{ pH}$$

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



con un potencial

$$E = 0,154 + \frac{0,06}{4} \log [\text{MoO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^8 = 0,154 - 0,80\text{pH} + 0,01 \log [\text{MoO}_4^{2-}]$$

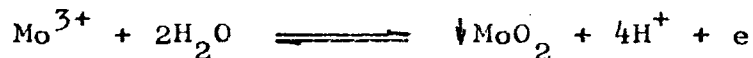
de donde el potencial normal condicional será:

$$E_c^0 = 0,154 - 0,80 \text{ pH}$$

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



con un potencial

$$E = 0,311 + 0,06 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mo}^{3+}]} = 0,311 - 0,24\text{pH} + 0,6 \log \frac{1}{[\text{Mo}^{3+}]}$$

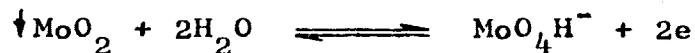
resultando un potencial normal condicional de

$$E_c^0 = 0,311 - 0,24 \text{ pH}$$

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



con un potencial

$$\begin{aligned} E &= 0,429 + \frac{0,06}{2} \log [\text{MoO}_4 \text{H}^-] / [\text{H}^+]^3 = \\ &= 0,429 - 0,09 \text{ pH} + 0,03 \log [\text{MoO}_4 \text{H}^-] \end{aligned}$$

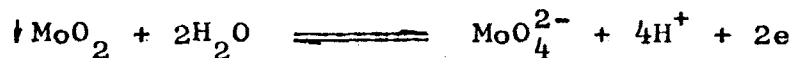
por lo que el potencial normal condicional toma la expresión:

$$E_c^o = 0,429 - 0,09 \text{ pH}$$

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



con un potencial

$$\begin{aligned} E &= 0,606 + \frac{0,06}{2} \log [\text{MoO}_4^{2-}] / [\text{H}^+]^4 = \\ &= 0,606 - 0,12 \text{ pH} + 0,03 \log [\text{MoO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

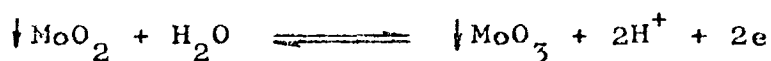
resultando un potencial normal condicional de

$$E_c^0 = 0,606 - 0,12 \text{ pH}$$

Para el sistema:



La reacción que tiene lugar es:



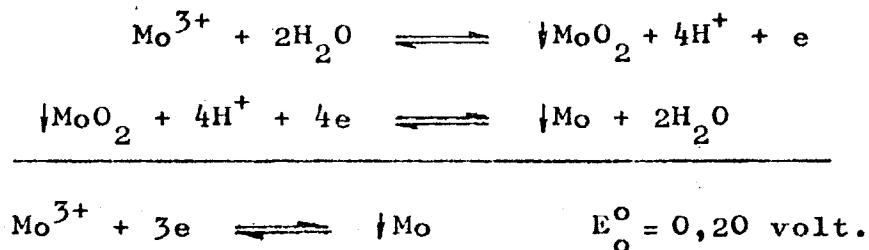
con un potencial

$$E = 0,320 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

por lo que el potencial normal condicional toma la expresión:

$$E_c^0 = 0,320 - 0,06 \text{ pH}$$

A partir de estos datos obtenidos se construye la gráfica de la Figura 4, en donde se representa $E_c^0 = f(\text{pH})$, así como la zona de existencia de las distintas especies. El paso de:

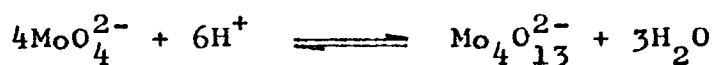


no dará una recta de pendiente cero, pues no depende del pH.

En estos cálculos no hemos tenido en cuenta las formas condensadas del Mo(VI), que se producen por acidificación de las disoluciones de molibdatos, dando lugar a los iones paramolibdicos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, según (281)



así como los iones tetramolibdicos

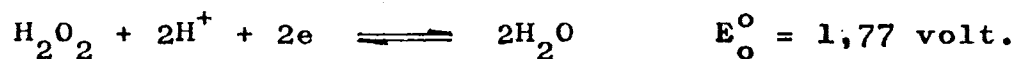


aunque los estudios correspondientes indican que deben existir otros equilibrios y como consecuencia de ellos otras formas condensadas, como los iones tetramolibdico ácido $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}^-$ y el ácido $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$, puesto que el ácido MoO_4H_2 no existe en realidad.

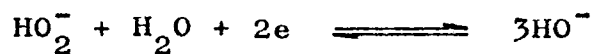
II.3.2) Diagramas tensión - pH para los sistemas del cloro y del agua oxigenada.

Las reacciones de reducción teóricamente posibles del H_2O_2 son (282):

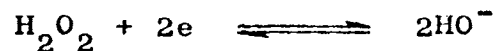
Para $\text{pH} < 5$



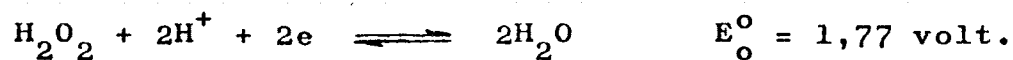
Para $\text{pH} > 12$



Para $5 < \text{pH} < 12$



Vamos a considerar el primer sistema, debido a que en nuestras experiencias se utilizan medios muy ácidos:

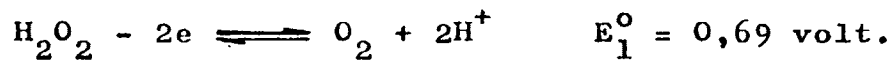
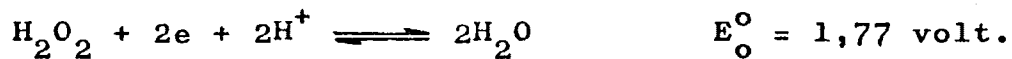


$$E_{\text{eq.}} = 1,77 + 0,03 \log [\text{H}^+]^2$$

cuyo potencial normal condicional es

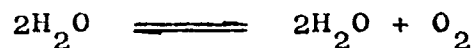
$$E_c^o = 1,77 - 0,06 \text{ pH}$$

La reducción del agua oxigenada es una reacción lenta y según los valores de los potenciales normales de los sistemas siguientes:



debería descomponerse por dismutación, pues su constante alcanza un valor muy elevado. En efecto, sumando las

dos ecuaciones anteriores, tenemos:



$$E_{\text{eq.}} = E_{\text{O}}^{\circ} + 0,03 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$E_{\text{eq.}} = E_{\text{I}}^{\circ} + 0,03 \log P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2]$$

En el equilibrio se igualan los potenciales

$$1,77 + 0,03 \log [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,69 + 0,03 \log P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$1,77 - 0,69 = 0,03 \log P_{\text{O}_2} / [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

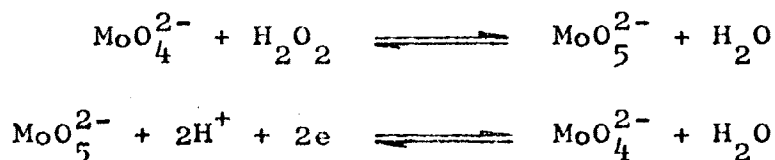
de donde finalmente obtenemos

$$K_D = 10^{36}$$

vemos pues, que el valor de la constante de dismutación es muy elevado, por lo tanto el H_2O_2 no debería existir puesto que se dismutaría. Esto no ocurre debido a la gran tensión del oxígeno, (sobretensión), por lo que $[\text{H}_2\text{O}_2]^2 = P_{\text{O}_2} / K_D$, alcanza un valor elevado en disolución.

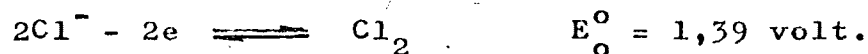
Sin embargo, la velocidad de reducción del agua oxigenada puede aumentarse en presencia de catalizadores. Uno de ellos es el anión MoO_4^{2-} , que da lugar a

las siguientes reacciones:



Así pues, en presencia de MoO_4^{2-} el agua oxigenada se reduce con una velocidad considerable. El reductor puede ser por ejemplo, el ión Cl^- .

El ión Cl^- se oxida en solución, según:



por lo que es un reductor débil y por lo tanto el Cl_2 es un oxidante fuerte. La reacción rédox de reducción del Cl_2 a Cl^- no depende del pH, por lo que la representación de la misma en un diagrama $E=f(\text{pH})$, dará una recta de pendiente cero.

Si representamos en un diagrama $E=f(\text{pH})$ las variaciones del poder óxido-reductor para el H_2O_2 y el Cl_2 , tendremos las rectas expuestas en la Figura 4. Como puede apreciarse, en medios muy ácidos y en presencia de catalizadores, el H_2O_2 puede oxidar al ión Cl^- a Cl_2 . A medida que el pH aumenta, el poder oxidante del H_2O_2 disminuye, llegando incluso a ser inferior al del sistema Cl_2/Cl^- a pH 6,6.

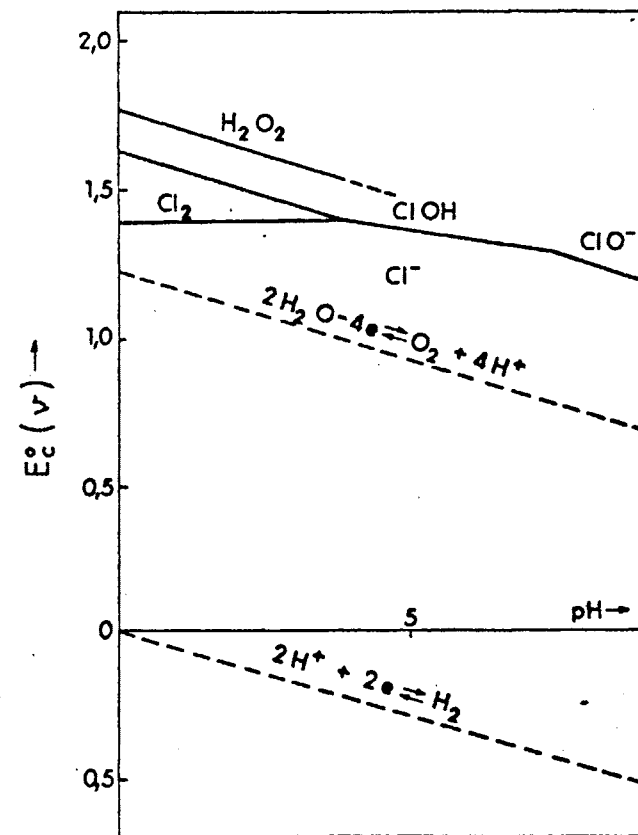
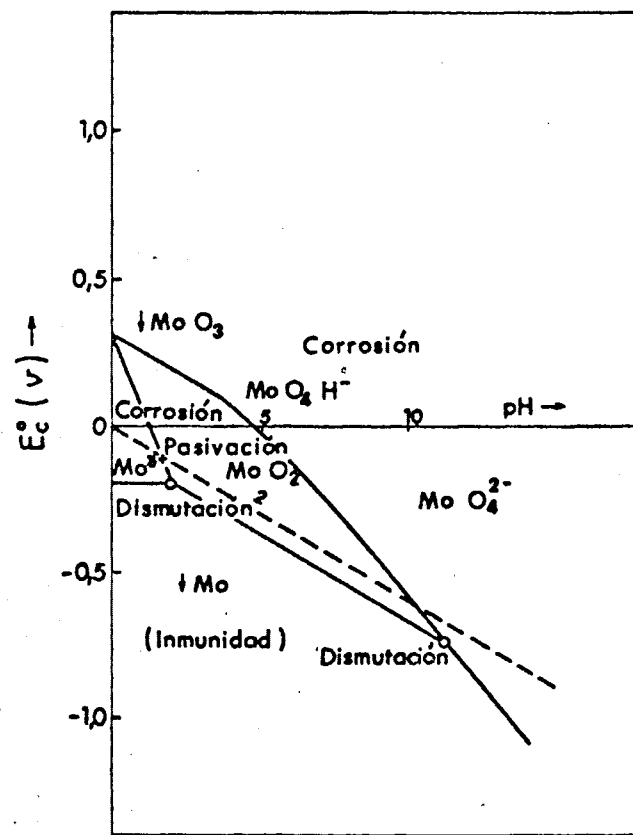
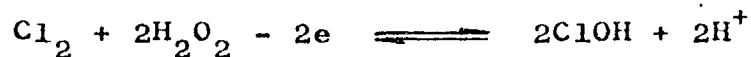


Fig. 4.- Diagramas tensión -pH de los sistemas: (a) Molibdeno ; (b) Agua oxigenada y Cloro.

También puede pensarse que el H_2O_2 en medio ácido y en presencia de catalizadores, puede oxidar el Cl_2 a ClOH . En efecto:



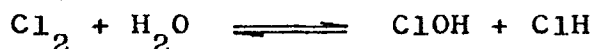
con un potencial normal a $\text{pH} = 0$ de $E_o^\circ = 1,63$ volt. lo cual nos indica que el ClOH es un oxidante fuerte. El potencial de equilibrio de la reacción anterior será:

$$E_{\text{eq.}} = E_o^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{ClOH}]^2 / [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]}$$

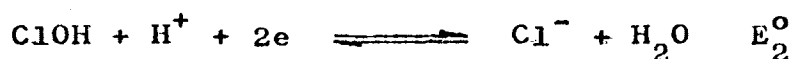
con un potencial normal condicional:

$$E_c^\circ = E_o^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

que vemos depende del pH. Esta es la ecuación de una recta de pendiente $-0,06$ y que corta a la línea del sistema del Cl_2/Cl^- en un punto de $\text{pH} = 4$. A partir de este pH deja de existir el Cl_2 en solución, puesto que se dismuta según:



Por lo tanto, a partir de $\text{pH} = 4$ se produce una nueva reacción rédox:



con un potencial de equilibrio

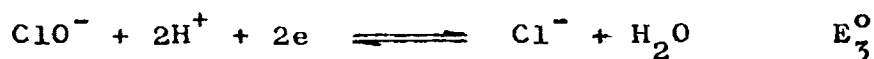
$$E_{eq.} = E_2^0 + 0,03 \log \frac{[ClOH] [H^+]}{[Cl^-]}$$

y con un potencial normal condicional

$$E_c^0 = E_2^0 - 0,03 \text{ pH}$$

recta de pendiente -0,03.

Por encima $\text{pH} = 7,5$, deja de predominar la especie ClOH en solución, produciéndose la reacción rédox:



con un potencial de equilibrio

$$E_{eq.} = E_{o3}^0 + 0,03 \log \frac{[ClO^-] [H^+]^2}{[Cl^-]}$$

y un potencial normal condicional

$$E_c^0 = E_3^0 - 0,06$$

recta de pendiente -0,06.

La representación del potencial normal condicional de cada uno de los sistemas estudiados, se exponen en la Figura para poder ver las posibilidades de

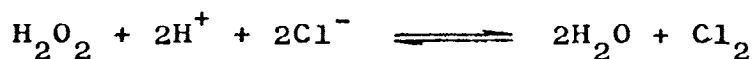
reducción del H_2O_2 en medio ClH . A la vista del diagrama se puede deducir, que a pH muy bajo (y en presencia de catalizadores), el H_2O_2 puede oxidar al ión Cl^- a Cl_2 y más difícilmente a ClOH . La reacción de oxidación de Cl^- a Cl_2 será incluso más fácil en medios extremadamente ácidos, puesto que los potenciales de equilibrio nos indican que el aumento de las concentraciones de H_2O_2 y H^+ por una parte

$$E_{\text{eq.}} = 1,77 + 0,03 \log [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{H}^+]^2$$

y del Cl^- por otra

$$E_{\text{eq.}} = 1,39 + 0,03 \log 1 / [\text{Cl}^-]^2$$

aumenta las fuerzas oxidantes de un sistema y las reductoras del otro, por lo tanto el equilibrio



se desplazará hacia la derecha al aumentar la concentración de H_2O_2 , H^+ y Cl^- .

De esto puede deducirse que, en nuestras condiciones de trabajo, termodinámicamente es posible la reducción del H_2O_2 , a través del peroxoanión MoO_5^{2-} en medio ClH 0,5M, como se comprueba experimentalmente al detectar Cl_2 en las proximidades de la reacción.

II.4) Cromatografía de intercambio iónico

II.4.I) Introducción

La cromatografía es una técnica que permite la separación de los componentes de una mezcla, según los diferentes grados de migración de los constituyentes. La cromatografía convencional originalmente emplea da como un instrumento para la separación de compuestos orgánicos sobre carbón activo y alúmina principalmente, se ha desarrollado extraordinariamente al incluir la cromatografía de papel, gases, reparto e intercambio iónico, siendo los principios básicos y teorías iguales en todos los casos. Las más importantes técnicas cromatográficas son las de desarrollo por elución y desarrollo por desplazamiento. En ambas se deposita una mezcla de los iones que se quieren separar en la cima de una columna y se eluye con una solución apropiada. Si el ión de la solución eluyente tiene más afinidad por la columna que la mezcla, el ión desplaza a los de la mezcla a lo largo de la columna. Si el ión de la solución eluyente tiene menor afinidad por la matriz cambiadora que la mezcla, el proceso es una elución pues los iones del eluyente pasan a través de la mezcla y producen una separación de los componentes a lo largo de la columna.

Vamos a hacer un estudio del desarrollo por elu

ción. Si se quiere separar los iones A y B por elución con un ión D, la secuencia de selectividad debe ser: $D < A < B$. Para ello se deposita una muestra de solución que contenga A y B en la cima de una columna cuya matriz cambiadora está en forma D, eluyéndose la mezcla con el ión D. Debido a que D es menos fuertemente retenido y puesto que el grado de migración de los iones A y B es inversamente proporcional a sus coeficientes de reparto, P_A y P_B (y P_B es mayor que P_A), hay una separación progresiva de A y B en bandas a lo largo de la columna.

El desarrollo por elución se emplea principalmente en procedimientos analíticos, ya que necesita utilizar una pequeña cantidad de matriz cambiadora. Una de las aplicaciones más espectaculares de esta técnica, es el aislamiento e identificación de los elementos transuránidos, por ejemplo, el más pesado de todos el uranio de número atómico 92. Con la llegada de las técnicas nucleares más recientes, se ha podido preparar una serie de isótopos radiactivos de los elementos transuránidos, con número atómico hasta el 102. Estos elementos se obtienen en cantidades del orden de trazas, siendo muy complicado el procedimiento de separación, porque muchos de ellos tienen una vida media muy corta, algunos sólo unos pocos minutos.

Harvey, Choppin y Seaborg (283), hicieron una separación de estos elementos, utilizando una técnica de elución sobre una resina Dowex 50, (cambiador ácido sulfónico) y como eluyente soluciones tamponadas de citrato y lactato amónico.

Seaborg y Katz (284), informaron que era imposible caracterizar los nuevos miembros de los elementos actínidos sin los métodos de intercambio iónico tan rápidos y altamente selectivos.

II.4.2) Estudio teórico de las curvas de elución empleadas en la separación de los cationes estudiados.

Para hacer un estudio teórico de las curvas de elución, debemos suponer que el reparto del compuesto eluido entre la matriz cambiadora y la solución intersticial, se caracteriza por un coeficiente de reparto constante, independiente de la concentración. En la práctica esta condición sólo se cumple cuando el compuesto está suficientemente diluido y esto no ocurre al principio de la elución, pero sí al cabo de un cierto tiempo que podrá ser muy corto si la cantidad puesta en juego es bastante pequeña.

El coeficiente de reparto que vamos a conside
rar, es el que hemos llamado coeficiente límite de re -
parto, que es prácticamente constante por debajo de un
cierto límite de concentración. En el caso de un inter-
cambio de iones, depende del ión eluyente, por su dife-
rencia de afinidad con el ión eluido y por su concentraci
ción. Para dos iones de la misma carga, el coeficiente de
reparto viene dado por:

$$P = \left(\frac{C_c}{C_s} \right) C_s \xrightarrow{s \rightarrow 0} K \cdot \frac{C_{eq.}}{C_o}$$

donde $C_{eq.}$ es la capacidad equivalente de la matriz cambi
biadora y C_o la concentración del ión eluyente.

El cálculo de la curva de elución se puede
efectuar de varias maneras. La más sencilla, aunque me-
nos rigurosa, consiste en utilizar la teoría de los plata
tos. Para ello vamos a considerar que A es el compuesto
eluido y P_A su coeficiente límite de reparto.

Supondremos para simplificar que la cantidad
 q_o del compuesto A a eluir y que se fija en la cima de
la columna es suficientemente pequeña como para ser conten
tenida en el primer plato y para ser ya fuertemente di-
luída en el eluyente.

Cuando se establece el equilibrio en el primer plato, A se reparte entre la matriz cambiadora y la solución, verificándose la relación:

$$P_A = \frac{[A]_c}{[A]_s} \quad \text{cte}$$

La fracción α de la cantidad total q_0 , pasa a la matriz cambiadora y la fracción $1-\alpha$ queda en la solución intersticial. Llamamos Δm a la masa de matriz cambiadora contenida y Δv_i el volumen de solución intersticial correspondiente a un plato.

Entonces podemos poner:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot q_0 &= \Delta m \cdot [A]_c \\ (1-\alpha) q_0 &= \Delta v_i \cdot [A]_s \end{aligned} \quad y$$

de donde dividiendo quedaría:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\Delta m}{\Delta v_i} \cdot P_A = \text{cte}$$

Por otra parte, llamamos p_A al coeficiente

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = p_A$$

y por lo tanto

$$\alpha = \frac{p_A}{1+p_A} = \text{cte}$$

En las condiciones fijadas, una cantidad determinada de A contenida en un plato, se reparte entre la matriz cambiadora y la solución de ese plato, en una relación constante cualquiera que sea la cantidad y el plato.

Después inyectamos la solución eluyente e imaginamos un funcionamiento discontinuo de la columna, según el esquema de una columna de platos teóricos equivalente. La solución intersticial del primer plato se transfiere al segundo, llevando consigo la fracción $1-\alpha$ de la cantidad total q_0 de A. La fracción α queda en la matriz cambiadora del primer plato, a donde se transfiere un volumen Δv_i de solución eluyente. Se establece el equilibrio en cada uno de estos platos: en el primer plato la cantidad αq_0 de A, inicialmente en la matriz cambiadora se reparte en $\alpha (\alpha q_0)$ quedando en la matriz cambiadora y $(1-\alpha)\alpha q_0$ pasando a la solución intersticial; en el segundo plato la cantidad $(1-\alpha)q_0$ de A inicialmente en la solución intersticial se reparte en $\alpha (1-\alpha)q_0$ que pasa a la matriz cambiadora y $(1-\alpha) \cdot (1-\alpha)q_0$ que queda en la solución).

Seguidamente se efectúa una transferencia de solución y por lo tanto un volumen Δv_i de la solución eluyente se transfiere al primer plato en donde se reemplaza la solución intersticial que se transfiere al se-

gundo plato. Después de una segunda transferencia, es decir, después de la inyección de un volumen de solución eluyente igual a $2 \Delta v_i$, la situación de A en la columna es la siguiente: en el primer plato queda $\alpha^2 q_0$ en la matriz cambiadora, en el segundo plato hay $\alpha(1-\alpha)q_0$ en la matriz cambiadora y $(1-\alpha)\alpha q_0$ en la solución intersticial que viene del primer plato, es decir, en total $2\alpha(1-\alpha)q_0$ y en el tercer plato en la solución intersticial hay $(1-\alpha)^2 q_0$. No hay A más allá del tercer plato, puesto que sólo se han producido dos transferencias en dos platos. A partir de estos valores se puede poner la siguiente relación:

$$\alpha^2 q_0 + 2\alpha(1-\alpha)q_0 + (1-\alpha)^2 q_0 = q_0$$

cantidad de A en el 1 ^{er} plato	en el 2 ^o plato	en el 3 ^{er} plato	cantidad total de A
--	-------------------------------	--------------------------------	------------------------

$$\alpha^2 + 2\alpha + (1-\alpha)^2 = 1$$

pero estos términos corresponden al binomio:

$$[\alpha + (1-\alpha)]^2 = 1$$

De una forma general, después de n transferencias sucesivas, es decir, después de la inyección de un volumen de solución eluyente $V = n \Delta v_i$, A no se puede encontrar más que en los n + 1 primeros platos de la columna y la cantidad total q_0 se encuentra repartida en-

tresos $n + 1$ platos, según la relación:

$$q_0 = \underbrace{\alpha^n q_0}_{\substack{\text{cantidad} \\ \text{de A en el} \\ \text{1}^{\text{er}} \text{ plato}}} + \underbrace{n \alpha^{(n-1)} (1-\alpha) q_0}_{\text{en el 2}^{\text{o}} \text{ plato}} + \dots + \underbrace{n \alpha (1-\alpha)^{n-1} q_0}_{\text{en el plato } n} + \underbrace{(1-\alpha)^n q_0}_{\text{en el plato } (n+1)}$$

La fracción de la cantidad q_0 que se encuentra en el plato x , es igual al término x del desarrollo de:

$$\left[\alpha + (1-\alpha) \right]^n = 1$$

Sustituyendo α por su valor, tendremos:

$$\left[\frac{p_A}{1 + p_A} + \frac{1}{1 + p_A} \right]^n = 1$$

en donde la cantidad de A que se encuentra en el plato x , (siendo $x \leq n + 1$), será:

$$q_x = \frac{n!}{(x-1)! (n-x+1)!} \cdot \frac{p_A^{n-x+1}}{(1+p_A)^n} = q_0$$

De esta fórmula se puede deducir que x pasa por un máximo para el plato x_M , dado por:

$$x_M = \frac{n}{1+p_A} + 1$$

Los diferentes valores q_x para un número n dado, constituyen una isocrona de reparto de A en la columna, como se puede observar en la figura 5.

Recíprocamente, los diferentes valores de q_n para un plato x dado en función de $n = V/\Delta v_i$, constituyen una isoplana de reparto de A en el curso de la elución en un punto de la columna.

Es más interesante considerar el reparto de A en el curso de la elución a la salida de la columna. Sea N el número de platos equivalentes; cada vez que se recoge un volumen Δv_i de eluyente (correspondiente a una inyección de un volumen Δv_i de eluyente con $(n+1)$ transferencias), se obtiene una cantidad de A igual a $(1-\alpha)$ veces la cantidad contenida en el plato N , después de la n transferencia, por lo tanto:

$$q = \frac{n!}{(N-1)! (n-N+1)!} \cdot \frac{p_A^{n-N+1}}{(1+p_A)^{n+1}} \cdot q_0$$

con

$$n = \frac{V}{\Delta v_i} = \frac{V}{v_i} \cdot N$$

siendo v_i el volumen intersticial de la columna.

La concentración media de cada fracción v_i de

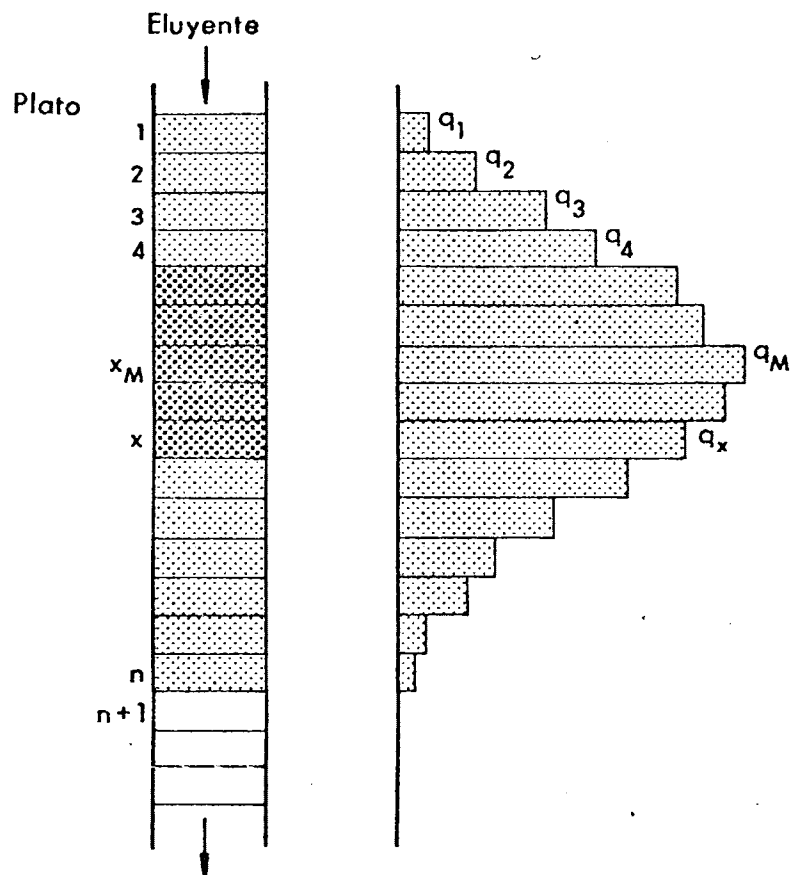


FIG. 5 - Reparto del compuesto eluido entre los diferentes platos de la columna, después de la inyección de un volumen $n\Delta v$ de eluyente.

eluyente recogido en función del volumen total V de eluyente es:

$$C = \frac{q}{v_i} = \frac{n!}{(N-1)! (n-N+1)!} \cdot \frac{p_A^{n-N+1}}{(1+p_A)^{n+1}} \cdot \frac{q_o^N}{v_i} \quad (27)$$

La fracción más concentrada aparecerá después de un volumen V_A , tal que: $x_M = N + 1$

$$n = \frac{V_A}{v_i} \cdot N = N (1 + p_A)$$

de donde

$$V_A = v_i (1 + p_A)$$

Pero teniendo en cuenta las relaciones

$$p_A = P_A \cdot \frac{\Delta m}{\Delta v_i} \quad \text{y} \quad \Delta m = \frac{m_o}{N}, \quad \Delta v_i = \frac{v_i}{N}$$

se obtiene fácilmente:

$$V_A = v_i + m_o P_A$$

Este volumen es pues, directamente proporcional a la masa m_o de la matriz cambiadora contenida en la columna. Es tanto más grande cuanto más fuertemente sea fijado A en la columna y es necesariamente superior al volumen intersticial v_i de la columna, volumen después

del cual aparecerá un compuesto que no será fijado ($P^0=0$).

Con ayuda de fórmulas aproximadas se puede transformar la ecuación (27) en la ecuación de una curva continua, que corresponde a la curva real de elución de A a la salida de la columna. Esta curva está representada en la figura 6.

Mediante una teoría más rigurosa, se puede establecer la ecuación siguiente:

$$C = C_M \cdot e^{\left(\frac{-N}{2} \cdot \frac{(V-V_A)^2}{V \cdot V_A} \right)}$$

siendo

$$C_M = \frac{q_0}{V_A} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}$$

De esta ecuación se puede deducir que la curva de elución tiene sensiblemente la forma de una curva de Gauss, correspondiente a la función "error"

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-x^2}{2} \right)}$$

de aquí

$$y = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{C}{C_M} = \frac{V_A \cdot C}{q_0 \sqrt{N}}$$

y

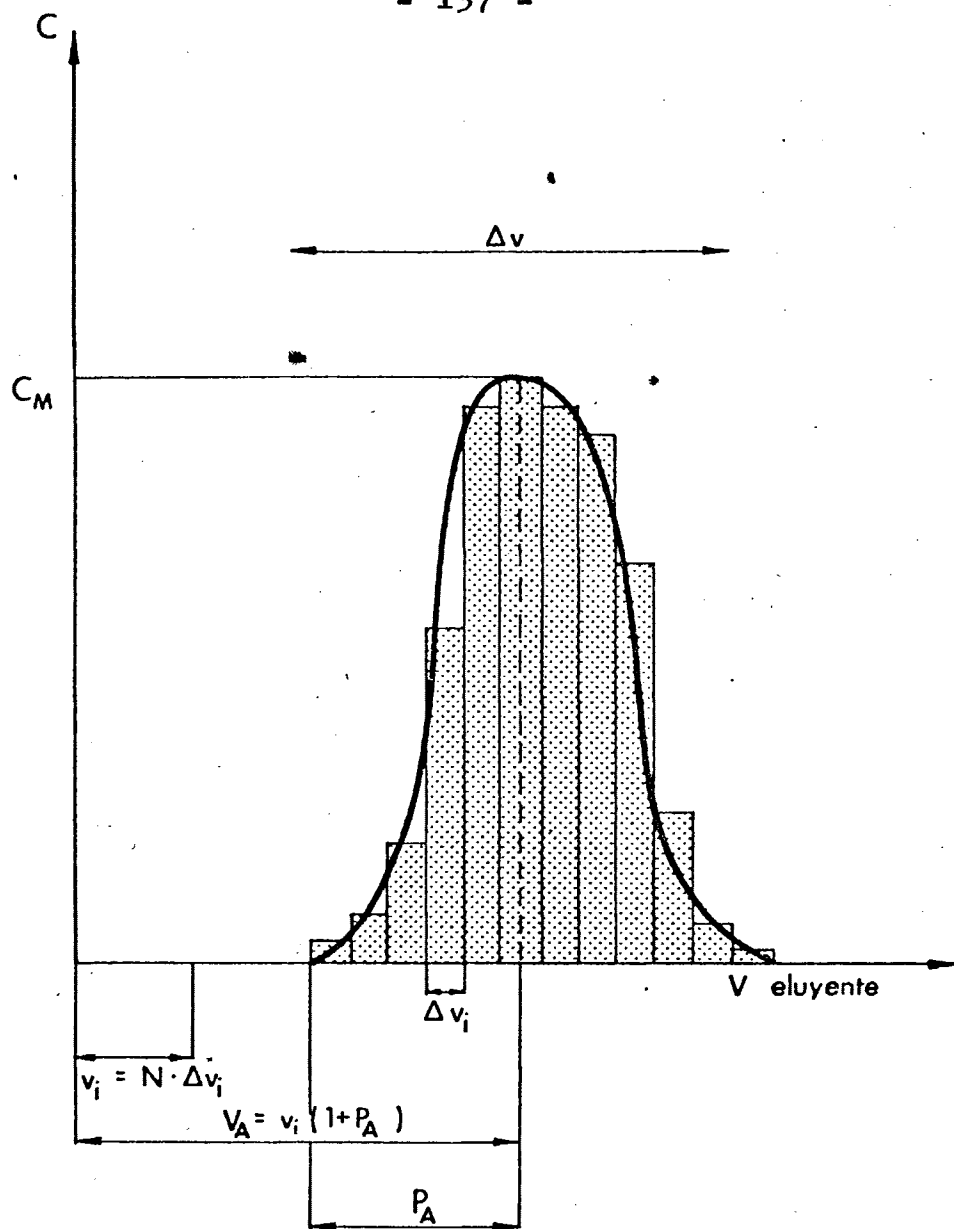


FIG. 6.- Reparto del compuesto eluido en el eluyente. Curva de elución.

$$x = \frac{V - V_A}{\sqrt{V \cdot V_A}} \cdot \sqrt{N}$$

La curva de elución no es totalmente simétrica respecto al máximo, como la curva de Gauss, porque x no es una función lineal de V .

La cantidad inicial q_0 de A se encuentra después de la elución, repartida en un volumen de eluyente teóricamente infinito; prácticamente se puede recuperar la mayor parte de A , por ejemplo el 99,9%, para ello es preciso recoger un volumen de eluyente V , alrededor del valor V_A , que nos va a dar la anchura de la banda eluida. Es de gran importancia, el que sea lo más pequeña posible, para de este modo, evitar una dilución muy grande del componente A que haría muy difícil su detección y su determinación cuantitativa.

El valor de ΔV depende de varios factores que vamos a considerar al realizar su cálculo.

Sabemos que:

$$\int_0^{\infty} C \, dV = C_M \int_0^{\infty} e^{-\frac{N(V-V_A)^2}{2VV_A}} dV = q_0$$

y

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-N(V-V_A)^2}{2V \cdot V_A} \right)} \cdot \frac{\sqrt{N}}{V_A} \cdot dV = 1$$

Pero nosotros queremos calcular el valor de ΔV que verifica la ecuación:

$$\int_{V_A - \frac{V}{2}}^{V_A + \frac{V}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-N(V-V_A)^2}{2V \cdot V_A} \right)} \cdot \frac{\sqrt{N}}{V_A} \cdot dV = 0,999$$

Podemos realizar el cálculo, identificando es ta función con la integral de la función "error"

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-x^2}{2} \right)} dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(\frac{-x^2}{2} \right)} dx = 0,999$$

de la que se conocen los valores numéricos, pues han sido calculados y están en las tablas.

Para esta identificación, es necesario suponer que $\Delta V/2$ es bastante pequeño frente a V_A , para que $\sqrt{V} \cong \sqrt{V_A}$.

Entonces tendremos:

$$\int_{V_A - \frac{V}{2}}^{V_A + \frac{V}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{\sqrt{N}}{2} \left(\frac{V}{V_A} - 1 \right)^2} \cdot \frac{\sqrt{N}}{V_A} \cdot dV \cong 0,999$$

que se identifica con la función "error", haciendo

$$x = \sqrt{N} \left(\frac{V}{V_A} - 1 \right)$$

Las tablas dan para esta integral el valor de 0,999, para valores de x comprendidos entre -3,3 y +3,3. Se deduce de esta manera, que al menos el 99,9% de A se recupera en un volumen V , alrededor de V_A igual a:

$$V = \frac{8V_A}{\sqrt{N}} = \frac{8v_i}{\sqrt{N}} (1 + p_A)$$

De todo lo anteriormente expuesto se puede obtener una serie de conclusiones:

1.- Consideremos un compuesto A dado, cuyo coeficiente

de reparto es P_A ; vamos a ver la influencia de la longitud de la columna, (para una sección constante).

a) El volumen V_A al cual aparece el pico de elución, (máximo de Concentración) en el eluyente, es directamente proporcional a la longitud de la columna. El volumen V en el que se encuentra el 99,9% de la cantidad inicial, aumenta con la raíz cuadrada de la longitud de la columna. Además, la concentración media de A en ese volumen, $C_m = \frac{q_o}{\Delta V}$, así como la concentración máxima C_M del pico, varían inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la columna. La anchura de la banda eluida aumenta con la longitud de la columna.

b) Para una misma columna, cuantos más platos teóricos tenga, menor es la anchura de la banda de elución. La dilución disminuye cuando la eficacia de la columna aumenta, es decir, cuando disminuye la altura equivalente del plato teórico.

La influencia de la eficacia de la columna, aparece en la expresión de la anchura "relativa" de la banda eluida:

$$\frac{\Delta v}{V_A} = \frac{8}{\sqrt{N}}$$

2.- Consideremos ahora una columna determinada, (en lo que respecta a sus características constitutivas y a su eficacia), utilizada para eluir compuestos cuyos coeficientes de reparto son diferentes.

a) El volumen siguiente al volumen intersticial $V-v_i$, al que aparece el pico de elución; es proporcional al coeficiente de reparto P^0 .

b) La anchura de la banda eluída y por lo tanto la dilución de la mezcla es proporcional a $1+p$ y sensiblemente a P^0 cuando alcanza un valor elevado. P^0 depende de la diferencia de afinidad entre el ión eluido y el eluyente, así como de su concentración C_0 . P^0 es tanto más grande, cuanto más diluída sea la solución eluyente. Por otra parte P^0 es tanto más grande, cuanto menor sea la afinidad de la matriz cambiadora por el ión eluyente.

La curva de elución de un ión se puede utilizar para determinar:

1. El coeficiente límite de reparto del compuesto eluido, midiendo el volumen V al cual aparece el pico de elución en el eluyente

$$V = v_i + m_0 P$$

2. La altura equivalente del plato de la columna utilizada en las condiciones de funcionamiento, determina el va

lor' de N:

$$h = \frac{L}{N}$$

N puede determinarse de dos maneras:

- a) Según la anchura de la curva de elución y
- b) Según el valor de la concentración máxima del pico:

$$N = 2\pi \left(\frac{V_A \cdot C_M}{q_0} \right)^2$$

Lo más cómodo es determinar el volumen δV de eluyente para el cual la concentración del ión eluido es superior a $C_M/e = 0,37 C_M$, teniendo finalmente

$$N = 8 \left(\frac{V_A}{\delta V} \right)^2$$

Con ayuda de los resultados teóricos expuestos anteriormente, vamos a estudiar cómo es posible prever las condiciones para efectuar una separación por elución.

Lo que se intenta es, una vez fijada la mezcla en la cima de la columna, recuperar uno sólo de los componentes, utilizando un eluyente apropiado. El 99,9% del componente se encontrará en un volumen de eluyente dado, por ejemplo V_L , mientras que los otros componentes quedarán prácticamente en la columna. Para realizar una separación selectiva y poder recuperar otro de los consti

tuyentes se cambia el eluyente.

Es de gran interés el que el volumen del eluyente sea lo más pequeño posible, para obtener una fracción que contenga el componente eluído, poco diluído con relación a la muestra inicial. Por lo tanto, de acuerdo con lo expuesto anteriormente es preciso, en primer lugar, utilizar una columna suficientemente pequeña, limitando su tamaño a la cantidad de muestra que se quiere introducir. En segundo lugar, los coeficientes de reparto de los componentes deben cumplir ciertas condiciones: por una parte, el coeficiente de reparto del componente eluido A, debe ser lo suficientemente pequeño, como para que sea totalmente eluído, después de un volumen V_L , es decir:

$$V_L < V_A + \frac{V_A}{2}$$

por otra parte, los coeficientes de reparto de los otros componentes, B, C, etc, deben ser por el contrario, lo suficientemente grandes como para que no salgan en la columna en el transcurso de la elución, es decir:

$$V_L > V_B - \frac{V_B}{2}$$

Algunas veces no se puede realizar una separación mediante eluciones selectivas, puesto que los coefi

cientes de reparto de los constituyentes, no cumplen las condiciones necesarias. Este es el caso de la separación de compuestos cuyos coeficientes de reparto difieren muy poco entre sí. Entonces la elución de uno de los componentes viene acompañada por la elución de los otros, es decir, se producen eluciones simultáneas. Para realizar este tipo de separaciones se necesita variar la longitud de la columna, evitando hacer ésta muy larga, lo que originaría una gran dilución.

Mediante el cálculo se puede saber cuál es la columna necesaria para hacer la separación. Nosotros utilizaremos para ello los resultados teóricos precedentes, suponiendo que la elución de cada componente de la mezcla, no está afectada por la presencia de los otros. Esta hipótesis es válida siempre que exista una dilución suficiente de los componentes de la mezcla en el eluyente.

De acuerdo con esto, podemos decir que para una columna determinada que contiene m_0 gramos de matriz cambiadora, la diferencia de volumen de eluyente entre la aparición de los picos de dos componentes A y B es:

$$V_B - V_A = m_0 (p_B - p_A)$$

Esta diferencia será tanto más grande cuanto más larga sea la columna, (para una sección constante)

y cuanto más diferentes sean los coeficientes de reparto de A y B.

Como se trata de una elución por intercambio de iones, se demuestra fácilmente que:

$$\frac{V_B - v_i}{V_A - v_i} = \frac{P_B}{P_A} = K_{A/B}$$

puesto que

$$K_{A/B} = \frac{[B]_c [A]_s}{[B]_s [A]_c} = \frac{[B]_c / [B]_s}{[A]_c / [A]_s} = \frac{P_B}{P_A}$$

y según la expresión:

$$V = v_i + m_o P$$

$$P_B = \frac{V_B - v_i}{m_o} \quad y \quad P_A = \frac{V_A - v_i}{m_o}$$

teniendo finalmente

$$K_{A/B} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{\frac{V_B - v_i}{m_o}}{\frac{V_A - v_i}{m_o}} = \frac{V_B - v_i}{V_A - v_i}$$

V_B será tanto más diferente de V_A , cuanto mayor sea la diferencia de afinidades de A y B por la matriz cambiada.
ra.

El número de platos teóricos equivalentes N_o necesarios para que la separación se haga al 0,1% es tal que:

$$v_A + \frac{\Delta v_A}{2} < v_B - \frac{\Delta v_B}{2}$$

y como

$$\frac{\Delta v_A}{v_A} = \frac{\Delta v_B}{v_B} = \frac{8}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{v_B}{v_A} > \frac{\sqrt{N_o} + 4}{\sqrt{N_o} - 4}$$

de donde sustituyendo tendríamos:

$$N_o > 16 \left[\frac{\frac{P_B}{P_A} + 1 + \frac{2v_i}{m_o P_A}}{\frac{P_B}{P_A} - 1} \right]^2$$

La columna necesaria para efectuar la separación será pues, tanto más pequeña cuanto más diferentes sean P_A y P_B y funcionará en las condiciones de mayor eficacia cuanto menor sea la altura de los platos teóricos equivalentes.

Las diferentes fórmulas que hemos descrito, permiten por una parte, fijar las dimensiones de la columna conociendo los coeficientes de reparto y la altura del

plato teórico equivalente y por otra parte, las fracciones de eluyente que contendrán a cada uno de los componentes.

III.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

III.1) Reactivos y aparatos empleados en nuestras experiencias.

Los reactivos que hemos empleado en nuestras experiencias han sido los siguientes:

- Acetato sódico, CH_3COONa , "Merck" p.a.
- Acetona, $\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}$, "Merck" p.a.
- Acido acético, CH_3COOH , "Merck" p.a.
- Acido etilendiaminotetracético (sal disódica), EDTA, "Merck" p.a.
- Acido clorhídrico, ClH , "Merck" p.a.
- Acido nítrico, NO_3H , "Merck" p.a.
- Acido perclórico, ClO_4H , "Merck" p.a.
- Agua oxigenada, H_2O_2 (30% en peso), "Foret S.A."
- Amoníaco, NH_3 , "Merck" p.a.
- Benceno, C_6H_6 , "Merck" p.a.
- Carbonato cálcico, CO_3Ca , "Merck" p.a.
- Cloruro amónico, ClNH_4 , "Merck" p.a.
- Cloruro sódico, ClNa , "Merck" p.a.
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, "Merck" p.a.
- Heptamolibdato amónico, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, "Merck" p.a.
- Hidróxido sódico, NaOH , "Merck" p.a.
- Metanol, CH_3OH , "Merck" p.a.
- Negro de eriocromo T, N.E.T., "Merck" p.a.
- Nitrato amónico, NO_3NH_4 , "Merck" p.a.
- Nitrato de bario, $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, "Merck" p.a.

- Nitrato de cadmio, $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$, "Merck" p.a. valorado frente a EDTA.
- Nitrato de calcio, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, "Merck" p.a. valorado frente a EDTA.
- Nitrato de cinc, $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, "Merck" p.a. valorado frente a EDTA.
- Nitrato de estroncio, $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$, "Merck" p.a. valorado frente a EDTA.
- Oxicloruro de circonio, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, "Merck" p.a.
- P.A.N., 1-piridil,2'azo-naftol 2), "Merck" p.a.
- Propanol-1, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, "Merck" p.a.
- Propanol-2, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, "Merck" p.a.
- Sulfato de cobre, SO_4Cu , "Merck" p.a.
- Yoduro amónico, INH_4 , "Merck" p.a.

Los aparatos que hemos utilizado en nuestras experiencias han sido:

- pH-metro "Metrohm", Mod. Titriscope ES 16, provisto de electrodos combinados de vidrio-calomelanos de respuesta universal y alta resistencia "Metrohm" Mod. E 120.
- Termobalanza Chèvenard, modelo nº 93, con registro fotográfico.
- Microscopio electrónico JEOL 100U.
- Espectrofotómetro de infrarrojo Perkin - Elmer, Mod 700.

- Generador Philips P.W. 1010 con un difractor aco-
plado P.W. 1051 Philips.
- Colector de fracciones Microcol TDC 80.
- Agitador oscilante Griffin Flask. Shaker.

III.2) Estudio experimental de la preparación de
molibdato de circonio por precipitación en
disolución homogénea. Condiciones óptimas
de precipitación y secado.

Cuando a una disolución acuosa de un molibdato alcalino, MoO_4Na_2 por ejemplo, se le añade clorhídrico concentrado, se obtiene un producto blanco amarillento que se redisuelve añadiendo una disolución concentrada de hidróxidos alcalinos. El precipitado obtenido de esta forma es un isopoliácido que se ha producido mediante una reacción de condensación del tipo:



en donde A puede representar el ión MoO_4^{2-} , B el ión H^+ y δ puede tomar el valor 1 ó aproximadamente 1.

Sin embargo, sabemos que para llegar a la forma sólida, hay que pasar por etapas intermedias en la condensación, en las que los productos obtenidos son totalmente solubles (281). Si estos isopoliácidos solubles se tratan con disoluciones de ciertos cationes, se producen precipitados (unos gelatinosos y otros cristalinos), que poseen la propiedad de intercambiar iones. Estas matrices cambiadoras de iones, sobre todo las formadas por isopoliácidos en presencia de Zr (IV), han venido empleándose desde el comienzo de los estudios de los cambiadores iónicos inorgánicos, como hemos mencionado en la parte correspondiente a la bibliografía. Estos compuestos son estables dentro de una determinada y estrecha zona de pH, como consecuencia, por una parte, de la destrucción

de los compuestos condensados en medio básico, y por otra, de la formación preferente de los isopoliácidos solubles, o de compuestos insolubles hacia medios muy ácidos.

La preparación de estos productos implica muchos problemas, debido a los inconvenientes que surgen de las malas propiedades mecánicas de casi todos los compuestos insolubles de circonio, como ha descrito Amphlett (285) en trabajos relativos a la preparación de geles de Zr(IV), con vistas a su utilización como cambiadores iónicos.

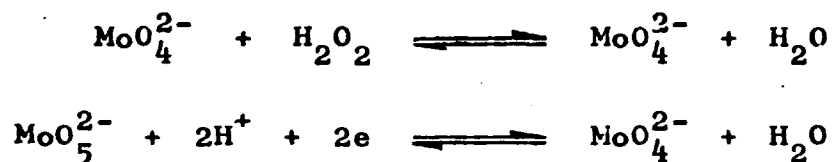
Estos compuestos insolubles de Zr(IV), precipitados de forma clásica, son todos gelatinosos, siendo difícilmente filtrables y lavables. En trabajos anteriores (239), se ha desarrollado una serie de procedimientos de preparación de molibdato de circonio, empleando la técnica de precipitación en solución homogénea, con el fin de obtener compuestos más fácilmente manejables. Uno de ellos consiste en la disolución del precipitado, obtenido de forma clásica, mediante la adición de un ácido fuerte (ClH , ClO_4H , SO_4H_2 , etc) y utilizando la hidrólisis de la urea para destruir la acidez, con lo cual vuelve a precipitar el molibdato de circonio, pero junto con una mezcla de productos entre los que se encuentra el "azul de molibdeno", compuesto que se puede representar por la fórmula $\text{Mo}_n\text{O}_{2n-1}$, que se traduce en un déficit de oxígeno en la es

- 101 -

estructura MoO_3 (286), observándose que la precipitación no es cuantitativa. En otro de los procedimientos, el precipitado gelatinoso se disuelve con ácido tricloroacético, pudiendo comprobarse que al calentar a ebullición vuelve a precipitar un molibdato de circonio cristalino. En este caso se obtiene un producto de excelentes propiedades físicas, pero no es posible controlar las condiciones en las que se ha de realizar la precipitación.

Nosotros hemos puesto a punto un método de preparación de molibdato de circonio, empleando la técnica de precipitación en disolución homogénea, eliminando así la elevada concentración local del reactivo precipitante y con ello la impurificación por coprecipitación (adsorción, oclusión, etc), del compuesto sólido que se forma. Esta precipitación en solución homogénea ha sido llevada a cabo de la siguiente manera:

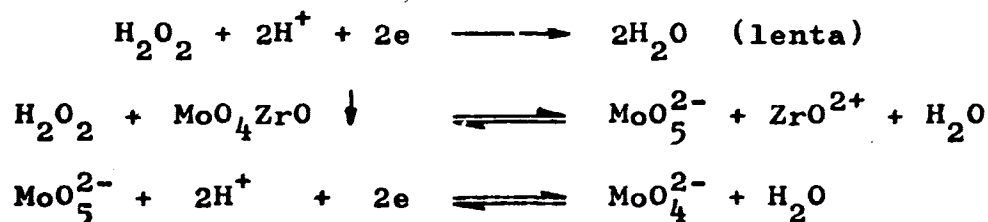
Se sabe (279) que los iones Mo(VI) catalizan la reducción del H_2O_2 , por formación de un peroxianión más o menos estable, según:



Estos peroxianiones son momentáneamente más es

tables que los compuestos de Mo(VI) con Zr(IV), es decir, que si un precipitado de molibdato de circonio obtenido de forma clásica, se trata con H_2O_2 , se disuelve el precipitado gelatinoso formándose un complejo amarillo que se destruye por ebullición, volviendo a precipitar el molibdato de circonio. Así pues, el método de precipitación consiste en formar el molibdato de circonio a una acidez determinada, destruir el compuesto sólido con H_2O_2 y calentar la disolución durante el tiempo necesario para la precipitación total del compuesto de circonio.

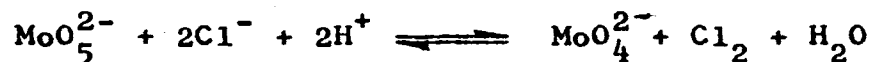
Para la obtención del molibdato de circonio (*), se parte de heptamolibdato amónico: $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y de oxiclورو de circonio: $Cl_2OZr \cdot 8H_2O$, precipitando un producto gelatinoso al cual se le añade la mínima cantidad de H_2O_2 (30%) necesaria para disolverlo. Es imprescindible un medio ácido, según se deduce de las siguientes reacciones:



La última reacción consume protones y electro

(*) Representado simbólicamente por MoZr.

nes que tienen que ser dados por algún reactivo ácido y reductor, como por ejemplo el ClH, teniendo lugar la siguiente reacción:



Para conseguir optimizar las condiciones en las que se debe llevar a cabo la precipitación del molibdato de circonio, hemos realizado diversas experiencias en las que se ha variado la relación Mo/Zr, manteniendo constante la concentración del ácido y para una determinada relación Mo/Zr, variando la concentración de protones. En cada uno de los sólidos obtenidos se ha determinado el Mo(VI) y el Zr(IV), calculando la relación Mo/Zr como ya veremos más adelante, exponiéndose los resultados en la Tabla II.

TABLA II

Resultados experimentales hallados en el análisis del molibdato de circonio obtenido manteniendo constante la concentración de ácido y variando la relación Mo/Zr.

Relación Mo/Zr teórica	[Acido] = 1M	Relación Mo/Zr obtenida
1,0	NO_3H	0,968
1,5	ClO_4H	1,222
2,0	ClO_4H	1,715
2,0	ClH	1,098
2,5	ClH	1,538
3,0	ClH	1,817

Aunque se observa que la precipitación es más cuantitativa cuando se utiliza NO_3H ó ClO_4H , es necesario emplear ClH , debido a que con NO_3H ó ClO_4H se produce "azul de molibdeno", junto con el precipitado de molibdato de circonio.

Utilizando ClH para conseguir el medio ácido y variando su concentración se obtienen los resultados que se exponen en la Tabla III.

TABLA III

Resultados experimentales hallados en el análisis del molibdato de circonio manteniendo constante la relación Mo/Zr y variando la concentración de ácido

Relación Mo/Zr teórica	[ClH]	Relación Mo/Zr obtenida
2,0	0,5 M	2,024
2,0	1.0 M	1,098
2,0	1,5 M	0,435

Según los valores representados en esta Tabla, podemos observar que para una concentración de ClH 0,5 M, se obtienen unos valores experimentales muy aproximados a los teóricos, pues para una relación Mo/Zr teórica igual a 2, se obtiene una relación Mo/Zr experimental igual a 2,024.

Por lo tanto, la manera de realizar la precipitación del molibdato de circonio es la siguiente:

A una disolución que contiene 8,765 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se le añade poco a poco y con agitación continua una disolución que contiene 8,000g de $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,

obteniéndose un producto blanco gelatinoso. A continuación se añaden lentamente desde una bureta 100 cm³ de H₂O₂ (30% en peso), formándose un complejo de color amarillo y por lo tanto disolviéndose el precipitado. Después se añade 31 cm³ de ClH conc. para obtener una concentración de ClH 0,5 M, luego se enrasa a 1200 cm³ y se calienta lentamente a ebullición. Al cabo de una hora y cuarto empieza a destruirse el complejo formado con el H₂O₂ y a precipitar homogéneamente el molibdato de circonio. El conjunto se deja en ebullición otra hora y cuarto.

El molibdato de circonio así obtenido decanta muy bien y rápidamente, se filtra en placa y se lava con H₂O destilada hasta total eliminación del ión cloruro. Después se seca en una estufa durante dos horas a 90°C.

Hemos podido observar que, aunque como veremos más adelante el producto es teóricamente estable, al someterlo a un calentamiento durante muchas horas, o a altas temperaturas, aparece el "azul de molibdeno", alterándose las propiedades del producto original.

III.2.1) Cálculo de la relación Mo/Zr mediante análisis químicos clásicos.

Para calcular la relación Mo/Zr en los sólidos obtenidos se determina el Zr(IV) y el Mo(VI) de la siguiente manera:

a) Determinación de Zr(IV).

A una cierta masa de molibdato de circonio se le añade amoníaco concentrado, originándose un precipitado blanco y denso que es insoluble en exceso de álcalis, por formarse el hidróxido anfótero según:



Este precipitado se filtra y calcina hasta ZrO_2 y en el líquido filtrado se determina el Mo(VI).

b) Determinación de Mo(VI).

Se analiza a partir del filtrado anterior previa expulsión por calefacción del amoníaco en exceso. Para el análisis del Mo(VI), hemos empleado la reducción a Mo(V) con sulfato de hidracina y posterior valoración de éste con EDTA (ácido etilendiaminotetracético) y Cu(II) por retroceso a pH = 4-5, empleando P.A.N. (1,piridil, 2'azo-naftol 2), como indicador (287).

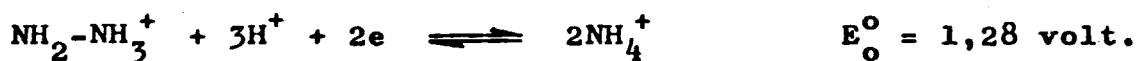
Las reacciones que tienen lugar son:



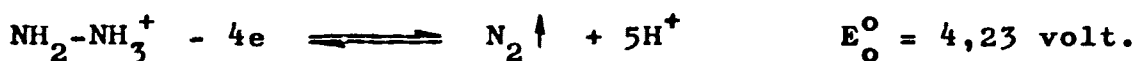
y globalmente



ya que la hidracina puede actuar como oxidante, según (280):



o como reductor, según:



La técnica empleada en la valoración del Mo(VI) es la siguiente (287):

A 100 ml de solución neutra conteniendo de 20 a 30 mg de Mo(VI), se le añaden 20 ml de EDTA 0,05 M, de 2 a 3 g de sulfato de hidracina y 2 ml de SO_4H_2 18 M (1:1). Después de mantenerse a ebullición durante cinco minutos, se neutraliza con amoníaco hasta pH=4-5, se añaden de 30 a 40 ml de metanol y 1 g de ácido tartárico, de 5 a 8 gotas de P.A.N. (0,01% en metanol), solución de Cu(II) 0,05 M hasta color violeta y después EDTA 0,05 M hasta co

lor amarillo verdoso. La relación catión central/ligando es dos para el complejo formado.

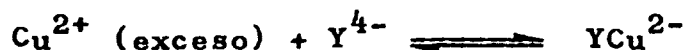
Al seguir esta técnica comprobamos que los cambios de color se aprecian muy mal, además aparecía una turbidez que dificultaba aún más la determinación del punto final. Resolvimos este problema reduciendo la cantidad inicial de EDTA 0,05M a 10 ml, manteniendo la disolución a ebullición durante 25 minutos, añadiendo, 2g de sulfato de hidracina y fijando el pH a 4,5 con tampón acético/acetato después de neutralizar amoníaco.

Es muy importante la fijación del pH al valor 4,5 como puede deducirse del estudio de la constante condicional del complejo que forma el P.A.N. con el Cu^{2+} .

La valoración del Mo(V) con EDTA es por retroceso, ya que en realidad lo que se valora con el Cu^{2+} es el EDTA que no complejó al Mo^{5+} , según:



gastándose un volumen V_2 de Cu^{2+} hasta color violeta



y un volumen V_3 de EDTA hasta color amarillo verdoso, con lo cual $V_1 - (V_2 + V_3)$ es el volumen de EDTA que complejó al Mo^{5+} y al que se le aplica la equivalencia

1 ml de EDTA 0,05M $\langle \rangle$ 9,59 mg Mo (VI)

III.2.2) Cálculo de la fórmula asignada al molibdato de circonio.

Para calcular la fórmula que corresponde al molibdato de circonio, que hemos obtenido mediante precipitación en disolución homogénea en medio ClH 0,5 N, suponemos una fórmula teórica y vemos si los porcentajes de Mo(VI) y Zr(IV) coinciden con los obtenidos experimentalmente.

Como habíamos visto anteriormente en medio ClH 0,5 N, se obtenía una relación $\text{Mo/Zr} = 2,02$ a la que le corresponden los siguientes porcentajes de Mo(VI) y Zr(IV): 43,15% y 21,31% respectivamente.

Si suponemos teóricamente la fórmula $(\text{MoO}_4)_2\text{ZrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, los tantos por ciento de Mo(VI) y Zr(IV) que se obtienen son: 42,93 y 20,41% respectivamente, lo que da lugar a una relación $\text{Mo/Zr} = 2,10$.

Todos estos datos se encuentran más claramente

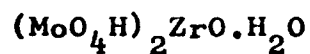
expuestos en la Tabla IV.

TABLA IV

Asignación de la fórmula del molibdato de circonio

Compuesto	% Mo	% Zr	Mo/Zr
$(\text{MoO}_4\text{H})_2\text{ZrO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,93	20,41	2,10
MoZr obtenido experimentalmente	43,15	21,31	2,02

Como puede comprobarse, existe una gran semejanza entre los valores teóricos y los valores hallados experimentalmente, por lo tanto consideramos que nuestro compuesto responde a la fórmula:



III.2.3) Análisis del producto por espectroscopía infrarroja.

Con objeto de conocer de una manera aproximada, la pureza del molibdato de circonio, obtenido mediante precipitación en disolución homogénea, tanto en medio ácido ($\text{MoZr}(\text{H}^+)$), como transformado en su forma amónica

($\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$), hemos realizado un estudio espectrofotométrico de los mismos.

En la Figura 7 hemos representado los espectros de infrarrojo obtenidos para dichos compuestos en los que puede apreciarse las bandas de los HO^- y del agua a 3.600 cm^{-1} y 1.600 cm^{-1} respectivamente. Aparece una banda a 850 cm^{-1} debida al grupo MoO_4^{2-} y en el caso del $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ se obtiene una banda de absorción a 3.200 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión del enlace N-H y otra a 1.400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de flexión de dicho enlace.

III.2.4) Estudio de la estabilidad térmica del producto sólido obtenido.

Para conocer la estabilidad térmica de los productos, tanto el obtenido por precipitación en disolución homogénea en forma ácida, como el transformado en forma amónica, hemos llevado a cabo un estudio termogravimétrico de los mismos, registrándose las pérdidas de masa al someter las muestras a un calentamiento constante, con una velocidad de 300°C/hora .

La termobalanza empleada ha sido una Chévenard, modelo 93 fabricada por A.D.A.M.E.L con registro

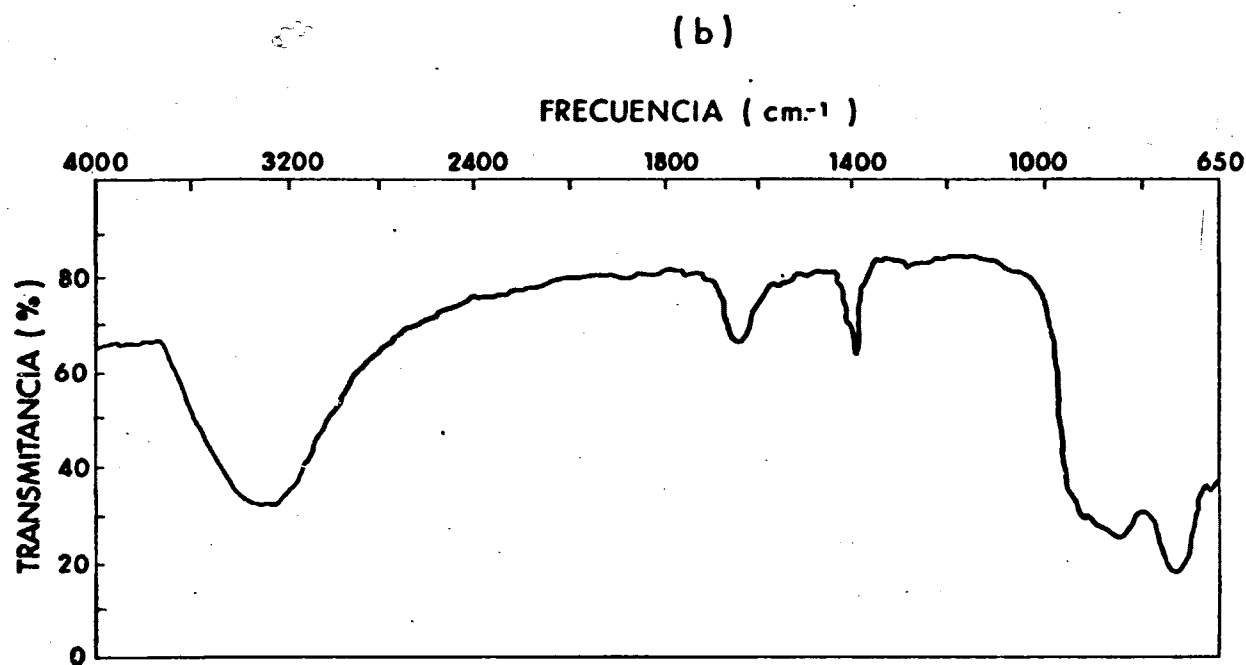
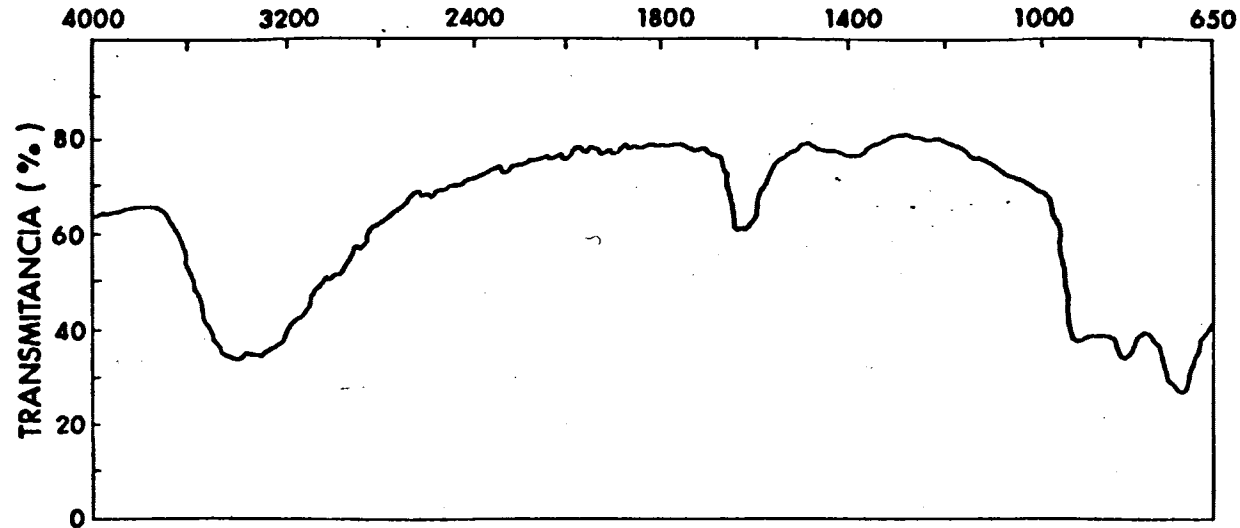


Fig. 7.- Espectros infrarrojos de (a) MoZr(H⁺) y (b) MoZr(NH₄⁺)

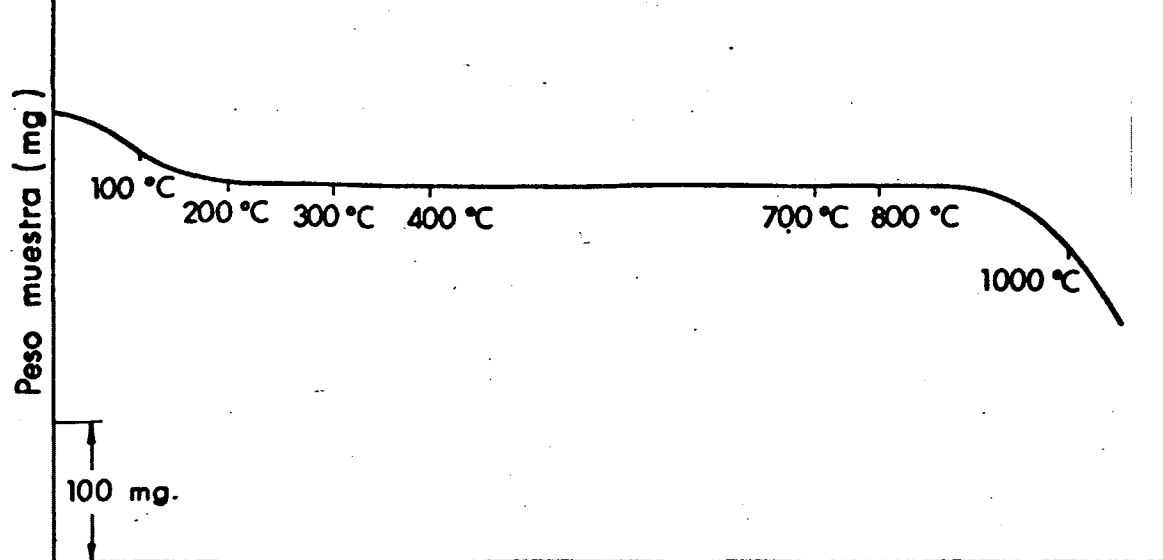
fotográfico.

Las muestras estudiadas tienen un comportamiento muy similar, como puede apreciarse en los termogramas (*) que se exponen en la Figura 8, observándose que poseen una elevada estabilidad térmica, apreciándose únicamente pérdida de masa entre la temperatura ambiente y los 200°C y obteniéndose un tramo recto entre esta temperatura y los 900°C aproximadamente. Este hecho es muy importante a tener en cuenta, puesto que una de las características exigidas a los cambiadores iónicos inorgánicos es precisamente su estabilidad a altas temperaturas.

III.2.5) Estudio del producto sólido mediante Microscopía Electrónica.

En este apartado hemos realizado un estudio del molibdato de circonio obtenido convencionalmente y del obtenido por precipitación en disolución homogénea, mediante la técnica de Microscopía Electrónica. El microscopio electrónico empleado ha sido un JEOL 100U.

(*) Estos termogramas han sido realizados en la Sección de Termoanálisis y Reacciones del estado sólido del C.S.I.C., dirigido por la Dra. Da Emilia García Clavel, a quien deseo expresar mi gratitud.



(b)

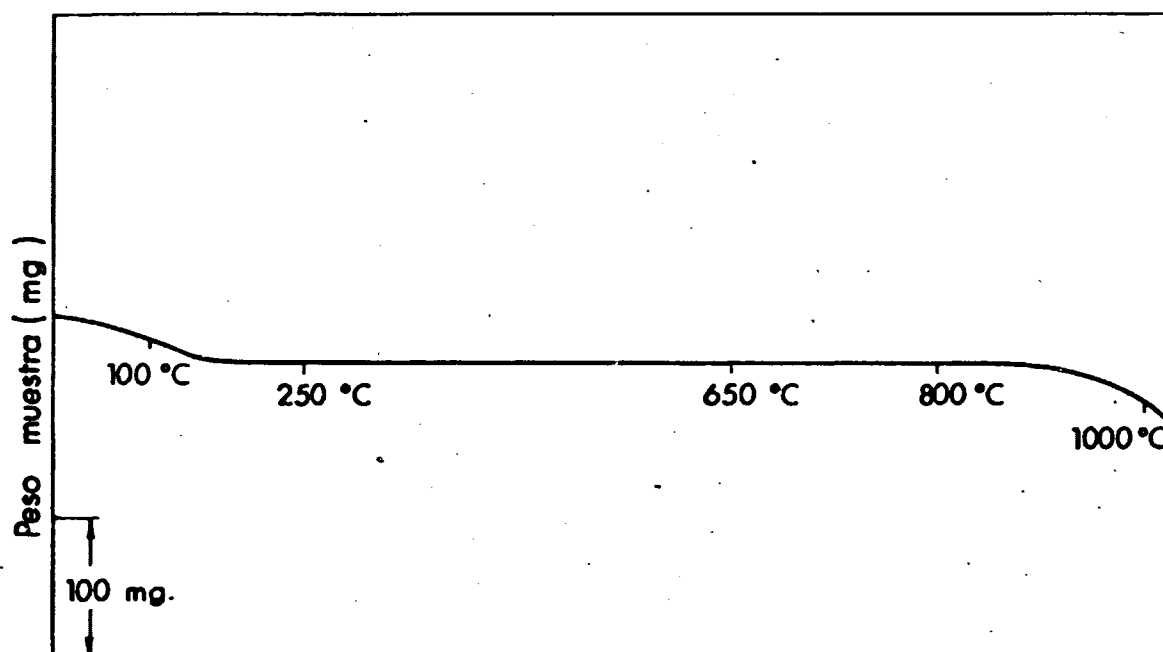
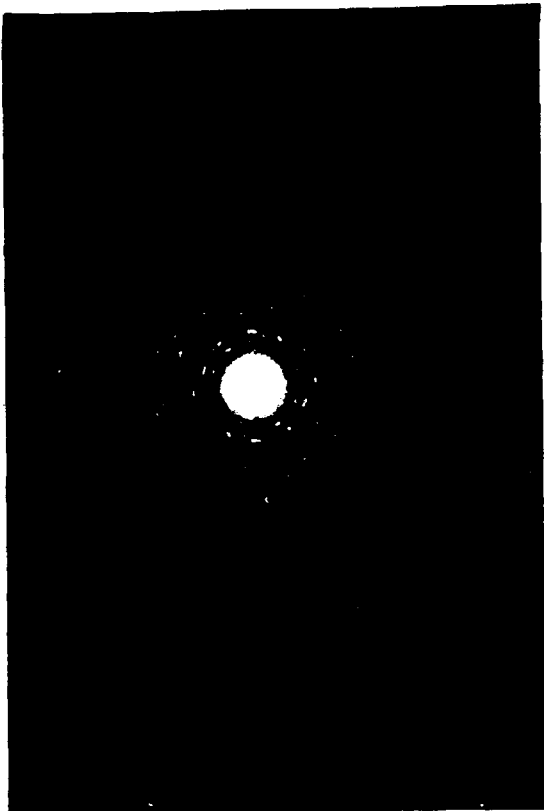


Fig. 8 .- Estudio termoanalítico de (a) $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ y (b) $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

En la microfotografía I, puede apreciarse que el molibdato de circonio obtenido convencionalmente es amorfo; ha sido realizada con un aumento en pantalla de 20.000 y un aumento final en papel de 38.000. En la microfotografía II, hemos realizado una difracción de electrones del molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea, obteniéndose una serie de círculos concéntricos alrededor del impacto electrónico, lo que indica que este producto es claramente cristalino. Este hecho está corroborado por la microfotografía III, en la que se aprecia un ordenamiento cristalino y una formación pseudocristalina; ha sido realizada con un aumento en pantalla de 5.000 y un aumento final en papel de 6.000. En la microfotografía IV puede observarse que los cristales tienen forma longitudinal, posiblemente prismática; ha sido realizada con un aumento en pantalla de 15.000 y un aumento final en papel de 16.000.



microfotografia I



microfotografia II



microfotografia III



microfotografia IV

III.2.6) Análisis por rayos X del producto sólido. Estudio de su estructura cristalina.

Con el fin de comprobar los resultados hallados en el estudio por Microscopía Electrónica de los precipitados de molibdato de circonio, obtenidos por precipitación en disolución homogénea y clásica, es por lo que hemos realizado los difractogramas de Rayos X de los mismos, que se encuentran en la Figura 9.

Para la obtención de los diagramas se ha utilizado el método de polvo, empleándose un generador Philips P.W. 1010 y un difractómetro acoplado P.W. 1051 Philips con radiación K_{α} de Cu y filtro de Ni. Las condiciones de trabajo fueron; 40 Kv y 20mA.

En la Figura 9, puede observarse que existe una marcada diferencia entre ellos, siendo el obtenido de forma convencional totalmente amorfo, mientras que el homogéneo es un producto cristalino, resultados que están de acuerdo con los del apartado anterior.

Una vez comprobada la naturaleza cristalina del molibdato de circonio, hemos consultado las fichas A.S.T.M. para en el caso que no se encuentre tabulado, asignar si es posible los índices de Miller y determinar

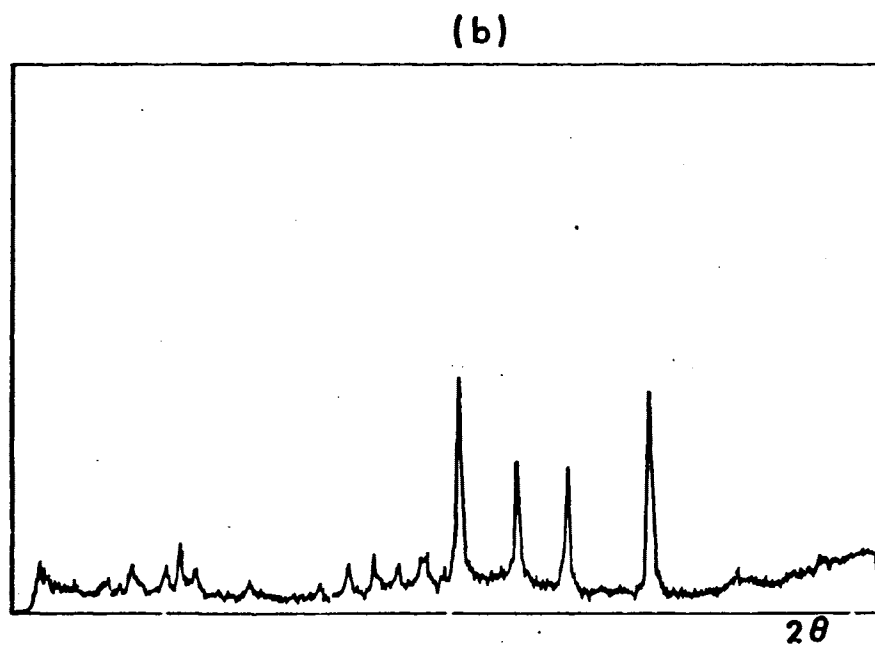
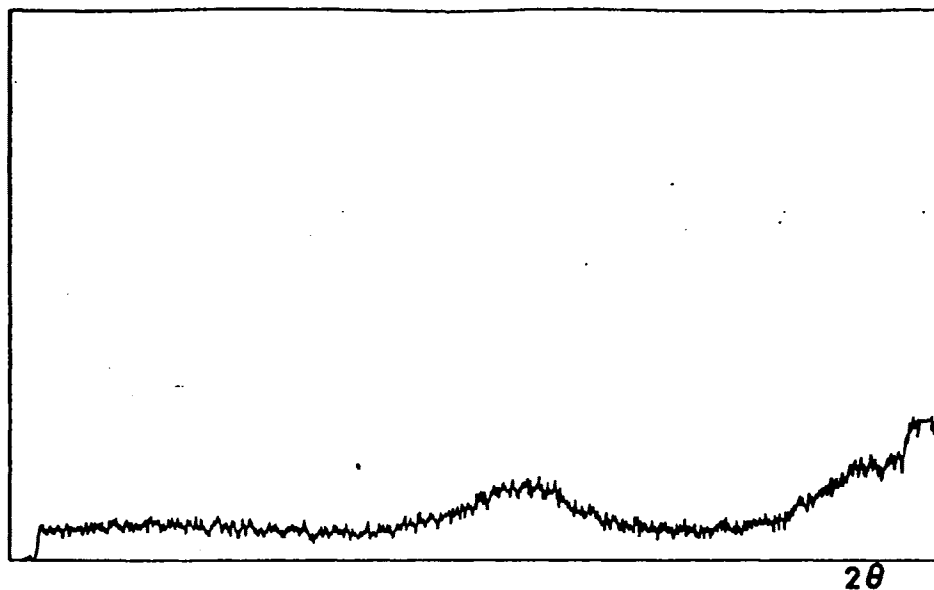


Fig. 9 .- Difractogramas de (a) Mo Zr amorfo, (b) Mo Zr obtenido por precipitación en disolución homogénea.

el sistema cristalino, los parámetros de la celdilla unidad y el grupo espacial.

De la medida del difractograma (*) hemos obtenido los resultados que se encuentran en la Tabla V, en donde los ángulos 2θ corresponden a los picos medidos en el difractograma, "d" a los valores de los espaciados en Å, I_r a los valores de las intensidades relativas y $\text{sen}^2 \theta$ experimentales, a los valores de los $\text{sen}^2 \theta$ observados experimentalmente.

Una vez realizada la medida del difractograma, el problema que se plantea es el de saber qué índices de Miller corresponden a cada una de las líneas de difracción, que aparecen en el diagrama de polvo cristalino, o lo que es lo mismo, a qué plano hkl del cristal corresponde cada una de las líneas del diagrama, determinándose al mismo tiempo el sistema cristalino a que pertenece la sustancia estudiada y los parámetros de la celdilla unidad de la misma.

(*) Deseo expresar mi gratitud a la Dra. Ma Pilar Utrilla Sánchez por la ayuda prestada en este estudio cristalográfico.

TABLA V

Medida del difractograma de Rayos X del molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea.

2θ	$d(\text{\AA})$	I_r	$\text{sen}^2 \theta \text{ exp.}$
9,88	8,9521	8,76	0,00742
15,48	5,7239	95,26	0,01791
21,18	4,1946	59,72	0,03412
22,48	3,9549	8,05	0,03736
22,88	3,8867	7,35	0,03963
23,35	3,8158	8,05	0,04101
23,88	3,7261	12,08	0,04279
24,78	3,6071	61,43	0,04579
25,68	3,4689	12,08	0,04887
25,82	3,4504	13,49	0,04975
26,07	3,4179	9,57	0,05113
26,26	3,3938	9,57	0,05176
26,51	3,3621	11,28	0,05241
26,79	3,3276	8,36	0,05356
27,15	3,2843	9,26	0,05494
27,54	3,2387	11,28	0,05683
27,79	3,2101	13,29	0,05762
28,07	3,1787	16,92	0,05908
28,63	3,1178	100,00	0,06129
29,72	3,0059	10,07	0,06596
29,88	2,9902	8,76	0,06634
31,07	2,8783	20,14	0,07177
31,41	2,8479	17,32	0,07294
32,25	2,7756	5,03	0,07707
32,85	2,7263	13,09	0,07936
34,59	2,5930	20,14	0,08826
36,35	2,4714	16,11	0,09725
38,25	2,3529	6,04	0,10726
43,07	2,1001	7,05	0,13465
46,18	1,9657	12,89	0,15366
47,69	1,9069	25,38	0,16363
48,63	1,8722	14,10	0,16896
50,88	1,7946	15,10	0,18498
52,51	1,7455	8,06	0,19548

Entre los métodos analíticos para la asignación de índices hemos aplicado el método de Ito (288), en el que se obtiene una relación entre los espaciados, los parámetros de la celdilla unidad y los índices de Miller. Sin embargo, para mayor comodidad en el cálculo se halla la relación entre los $\text{sen}^2 \theta$ (en lugar de los espaciados "d"), los índices de Miller y los parámetros de la celdilla unidad.

Para esto hemos llevado a cabo un estudio sistemático de los distintos sistemas cristalinos de mayor a menor simetría, es decir, cúbico, tetragonal, hexagonal, y ortorrómbico, excluyéndose el monoclinico y el triclinico en los que hay que determinar cuatro y seis parámetros respectivamente, por lo que es prácticamente imposible en estos casos, asignar índices y determinar el sistema cristalino por el mencionado método.

Como no hemos obtenido resultados positivos en los tres primeros sistemas, hemos pasado a estudiar el ortorrómbico, para el que debe cumplirse la ecuación:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

en la que A, B, y C son unos coeficientes que están relacionados con los parámetros de la celdilla unidad por

las siguientes expresiones:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad y \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

en donde λ es la radiación empleada, en este caso la K_{α} del Cu.

El problema consiste en determinar los coeficientes A, B y C a partir de los $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ experimentales. Es evidente que puede formarse la ecuación cuadrática anterior en las formas:

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{110} - \text{sen}^2 \theta_{010} = A + B - B = A$$

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{101} - \text{sen}^2 \theta_{001} = A + C - C = A$$

.....

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{1k_1 l_1} - \text{sen}^2 \theta_{0k_1 l_1} = A + k_1^2 B + l_1^2 C - k_1^2 B - l_1^2 C = A$$

Igualando se tiene que:

$$\text{sen}^2 \theta_{010} = \text{sen}^2 \theta_{h_1 1 l_1} - \text{sen}^2 \theta_{h_1 0 l_1} = Ah_1^2 + B + l_1^2 C - Ah_1^2 - Cl_1^2 = B$$

$$\text{sen}^2 \theta_{001} = \text{sen}^2 \theta_{h_1 k_1 l_1} - \text{sen}^2 \theta_{h_1 k_1 0} = Ah_1^2 + Bk_1^2 + C - Ah_1^2 - Bk_1^2 = C$$

De la observación de las tres últimas expresiones, puede deducirse que, si entre todos los valores de

$\text{sen}^2\theta$ experimentales se efectúan todas las diferencias posibles, es muy probable que aparezcan los valores que corresponden a los coeficientes A, B y C y que se repitan varias veces.

El valor que se repita más veces puede tomarse como $\text{sen}^2\theta_{100} = A$, se comprueba si $\text{sen}^2\theta_{200} = 4A$, se encuentra entre los valores de los $\text{sen}^2\theta_{hkl}$ experimentales. Si se cumple esta condición, puede admitirse, en principio que este valor es A.

Si se considera como $\text{sen}^2\theta_{010} = B$, otro de los valores que se repite y se comprueba que el $\text{sen}^2\theta = 4B$, existe en la lista de los valores experimentales puede admitirse también que este valor es B.

Con estos valores de A y B se calculan todos los $\text{sen}^2\theta_{hk0}$ y se comprueba si hay coincidencias con los $\text{sen}^2\theta$ experimentales. Admitidos A y B, después de comprobar que hay coincidencias entre los $\text{sen}^2\theta_{hk0}$ calculados y los experimentales se procede a calcularlos y los experimentales, se procede a calcular C, a partir de la siguiente expresión:

$$\text{sen}^2\theta_{001} = C = \text{sen}^2\theta_{011} - \text{sen}^2\theta_{010}$$

Se supone que el primer valor, por ejemplo, de

la lista de los $\text{sen}^2\theta$ experimentales es el $\text{sen}^2\theta_{011}$. Se halla la diferencia entre este valor y el calculado para B y si resulta ser igual a alguna de las diferencias, este valor puede corresponder al coeficiente C.

Con los valores hallados de A, B y C se calculan todos los $\text{sen}^2\theta_{hkl}$ que han de coincidir con todos los valores de $\text{sen}^2\theta_{hkl}$ experimentales.

Por lo tanto hemos empezado efectuando todas las diferencias posibles entre los $\text{sen}^2\theta$ experimentales; estas diferencias se encuentran en la Tabla VI. El valor más frecuente encontrado en esta Tabla es 0,00138 con un error de $\pm 0,00050$ y que puede admitirse como A, ya que $4.0,00138 = 0,00552$, existe en dicha Tabla.

El segundo valor más frecuente es 0,00543 y como también existe el valor $4.0,00543 = 0,02172$, puede admitirse aquel valor para B.

El valor de C será:

$$C = 0,00742 - 0,00543 = 0,00199$$

Con los valores A:

$$A = 0,00138$$

$$B = 0,00543 \quad y$$

$$C = 0,00199$$

TABLA VI

Diferencias entre los $\text{sen}^2 \theta$ experimentales de molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea

	0,00702	0,01110	0,01518	0,01926	0,02334	0,02742	0,03150	0,03558	0,03966	0,04374	0,04782	0,05190	0,05598	0,06006	0,06414	0,06822	0,07230	0,07638	0,08046	0,08454	0,08862	0,09270	0,09678	0,10086	0,10494	0,10902	0,11310	0,11718	0,12126	0,12534	0,12942	0,13350	0,13758	0,14166	0,14574	0,14982	0,15390	0,15798	0,16206	0,16614	0,17022	0,17430	0,17838	0,18246	0,18654	0,19062	0,19470	0,19878	0,20286	0,20694	0,21102	0,21510	0,21918	0,22326	0,22734	0,23142	0,23550	0,23958	0,24366	0,24774	0,25182	0,25590	0,25998	0,26406	0,26814	0,27222	0,27630	0,28038	0,28446	0,28854	0,29262	0,29670	0,30078	0,30486	0,30894	0,31302	0,31710	0,32118	0,32526	0,32934	0,33342	0,33750	0,34158	0,34566	0,34974	0,35382	0,35790	0,36198	0,36606	0,37014	0,37422	0,37830	0,38238	0,38646	0,39054	0,39462	0,39870	0,40278	0,40686	0,41094	0,41502	0,41910	0,42318	0,42726	0,43134	0,43542	0,43950	0,44358	0,44766	0,45174	0,45582	0,45990	0,46398	0,46806	0,47214	0,47622	0,48030	0,48438	0,48846	0,49254	0,49662	0,50070	0,50478	0,50886	0,51294	0,51702	0,52110	0,52518	0,52926	0,53334	0,53742	0,54150	0,54558	0,54966	0,55374	0,55782	0,56190	0,56598	0,57006	0,57414	0,57822	0,58230	0,58638	0,59046	0,59454	0,59862	0,60270	0,60678	0,61086	0,61494	0,61902	0,62310	0,62718	0,63126	0,63534	0,63942	0,64350	0,64758	0,65166	0,65574	0,65982	0,66390	0,66798	0,67206	0,67614	0,68022	0,68430	0,68838	0,69246	0,69654	0,70062	0,70470	0,70878	0,71286	0,71694	0,72102	0,72510	0,72918	0,73326	0,73734	0,74142	0,74550	0,74958	0,75366	0,75774	0,76182	0,76590	0,76998	0,77406	0,77814	0,78222	0,78630	0,79038	0,79446	0,79854	0,80262	0,80670	0,81078	0,81486	0,81894	0,82302	0,82710	0,83118	0,83526	0,83934	0,84342	0,84750	0,85158	0,85566	0,85974	0,86382	0,86790	0,87198	0,87606	0,88014	0,88422	0,88830	0,89238	0,89646	0,90054	0,90462	0,90870	0,91278	0,91686	0,92094	0,92502	0,92910	0,93318	0,93726	0,94134	0,94542	0,94950	0,95358	0,95766	0,96174	0,96582	0,96990	0,97398	0,97806	0,98214	0,98622	0,99030	0,99438	0,99846	1,00254	1,00662	1,01070	1,01478	1,01886	1,02294	1,02702	1,03110	1,03518	1,03926	1,04334	1,04742	1,05150	1,05558	1,05966	1,06374	1,06782	1,07190	1,07598	1,08006	1,08414	1,08822	1,09230	1,09638	1,10046	1,10454	1,10862	1,11270	1,11678	1,12086	1,12494	1,12902	1,13310	1,13718	1,14126	1,14534	1,14942	1,15350	1,15758	1,16166	1,16574	1,16982	1,17390	1,17798	1,18206	1,18614	1,19022	1,19430	1,19838	1,20246	1,20654	1,21062	1,21470	1,21878	1,22286	1,22694	1,23102	1,23510	1,23918	1,24326	1,24734	1,25142	1,25550	1,25958	1,26366	1,26774	1,27182	1,27590	1,27998	1,28406	1,28814	1,29222	1,29630	1,30038	1,30446	1,30854	1,31262	1,31670	1,32078	1,32486	1,32894	1,33302	1,33710	1,34118	1,34526	1,34934	1,35342	1,35750	1,36158	1,36566	1,36974	1,37382	1,37790	1,38198	1,38606	1,39014	1,39422	1,39830	1,40238	1,40646	1,41054	1,41462	1,41870	1,42278	1,42686	1,43094	1,43502	1,43910	1,44318	1,44726	1,45134	1,45542	1,45950	1,46358	1,46766	1,47174	1,47582	1,47990	1,48398	1,48806	1,49214	1,49622	1,50030	1,50438	1,50846	1,51254	1,51662	1,52070	1,52478	1,52886	1,53294	1,53702	1,54110	1,54518	1,54926	1,55334	1,55742	1,56150	1,56558	1,56966	1,57374	1,57782	1,58190	1,58598	1,59006	1,59414	1,59822	1,60230	1,60638	1,61046	1,61454	1,61862	1,62270	1,62678	1,63086	1,63494	1,63902	1,64310	1,64718	1,65126	1,65534	1,65942	1,66350	1,66758	1,67166	1,67574	1,67982	1,68390	1,68798	1,69206	1,69614	1,70022	1,70430	1,70838	1,71246	1,71654	1,72062	1,72470	1,72878	1,73286	1,73694	1,74102	1,74510	1,74918	1,75326	1,75734	1,76142	1,76550	1,76958	1,77366	1,77774	1,78182	1,78590	1,78998	1,79406	1,79814	1,80222	1,80630	1,81038	1,81446	1,81854	1,82262	1,82670	1,83078	1,83486	1,83894	1,84302	1,84710	1,85118	1,85526	1,85934	1,86342	1,86750	1,87158	1,87566	1,87974	1,88382	1,88790	1,89198	1,89606	1,90014	1,90422	1,90830	1,91238	1,91646	1,92054	1,92462	1,92870	1,93278	1,93686	1,94094	1,94502	1,94910	1,95318	1,95726	1,96134	1,96542	1,96950	1,97358	1,97766	1,98174	1,98582	1,98990	1,99398	1,99806	2,00214	2,00622	2,01030	2,01438	2,01846	2,02254	2,02662	2,03070	2,03478	2,03886	2,04294	2,04702	2,05110	2,05518	2,05926	2,06334	2,06742	2,07150	2,07558	2,07966	2,08374	2,08782	2,09190	2,09598	2,10006	2,10414	2,10822	2,11230	2,11638	2,12046	2,12454	2,12862	2,13270	2,13678	2,14086	2,14494	2,14902	2,15310	2,15718	2,16126	2,16534	2,16942	2,17350	2,17758	2,18166	2,18574	2,18982	2,19390	2,19798	2,20206	2,20614	2,21022	2,21430	2,21838	2,22246	2,22654	2,23062	2,23470	2,23878	2,24286	2,24694	2,25102	2,25510	2,25918	2,26326	2,26734	2,27142	2,27550	2,27958	2,28366	2,28774	2,29182	2,29590	2,30000	2,30408	2,30816	2,31224	2,31632	2,32040	2,32448	2,32856	2,33264	2,33672	2,34080	2,34488	2,34896	2,35304	2,35712	2,36120	2,36528	2,36936	2,37344	2,37752	2,38160	2,38568	2,38976	2,39384	2,39792	2,40200	2,40608	2,41016	2,41424	2,41832	2,42240	2,42648	2,43056	2,43464	2,43872	2,44280	2,44688	2,45096	2,45504	2,45912	2,46320	2,46728	2,47136	2,47544	2,47952	2,48360	2,48768	2,49176	2,49584	2,50000	2,50408	2,50816	2,51224	2,51632	2,52040	2,52448	2,52856	2,53264	2,53672	2,54080	2,54488	2,54896	2,55304	2,55712	2,56120	2,56528	2,56936	2,57344	2,57752	2,58160	2,58568	2,58976	2,59384	2,59792	2,60200	2,60608	2,61016	2,61424	2,61832	2,62240	2,62648	2,63056	2,63464	2,63872	2,64280	2,64688	2,65096	2,65504	2,65912	2,66320	2,66728	2,67136	2,67544	2,67952	2,68360	2,68768	2,69176	2,69584	2,70000	2,70408	2,70816	2,71224	2,71632	2,72040	2,72448	2,72856	2,73264	2,73672	2,74080	2,74488	2,74896	2,75304	2,75712	2,76120	2,76528	2,76936	2,77344	2,77752	2,78160	2,78568	2,78976	2,79384	2,79792	2,80200	2,80608	2,81016	2,81424	2,81832	2,82240	2,82648	2,83056	2,83464	2,83872	2,84280	2,84688	2,85096	2,85504	2,85912	2,86320	2,86728	2,87136	2,87544	2,87952	2,88360	2,88768	2,89176	2,89584	2,90000	2,90408	2,90816	2,91224	2,91632	2,92040	2,92448	2,92856	2,93264	2,93672	2,94080	2,94488	2,94896	2,95304	2,95712	2,96120	2,96528	2,96936	2,97344	2,97752	2,98160	2,98568	2,98976	2,99384	2,99792	3,00200	3,00608	3,01016	3,01424	3,01832	3,02240	3,02648	3,03056	3,03464	3,03872	3,04280	3,04688	3,05096	3,05504	3,05912	3,06320	3,06728	3,07136	3,07544	3,07952	3,08360	3,08768	3,09176	3,09584	3,10000	3,10408	3,10816	3,11224	3,11632	3,12040	3,12448	3,12856	3,13264	3,13672	3,14080	3,14488	3,14896	3,15304	3,15712	3,16120	3,16528	3,16936	3,17344	3,17752	3,18160	3,18568	3,18976	3,19384	3,19792	3,20200	3,20608	3,21016	3,21424	3,21832	3,22240	3,22648	3,23056	3,23464	3,23872	3,24280	3,24688	3,25096	3,25504	3,25912	3,26320	3,26728	3,27136	3,27544	3,27952	3,28360	3,28768	3,29176	3,29584	3,30000	3,30408	3,30816	3,31224	3,31632	3,32040	3,32448	3,32856	3,33264	3,33672	3,34080	3,34488	3,34896	3,35304	3,35712	3,36120	3,36528	3,36936	3,37344	3,37752	3,38160	3,38568	3,38976	3,39384	3,39792	3,40200	3,40608	3,41016	3,41424	3,41832	3,42240	3,42648	3,43056	3,43464	3,43872	3,44280	3,44688	3,45096	3,45504	3,45912	3,46320	3,46728	3,47136	3,47544	3,47952	3,48360	3,48768	3,49176	3,49584	3,50000	3,50408	3,50816	3,51224	3,51632	3,52040	3,52448	3,52856	3,53264	3,53672	3,54080	3,54488	3,54896	3,55304	3,55712	3,56120	3,56528	3,56936	3,57344	3,57752	3,58160	3,58568	3,58976	3,59384	3,59792	3,60200	3,60608	3,61016	3,61424	3,61832	3,62240	3,62648	3,63056	3,63464	3,63872	3,64280	3,64688	3,65096	3,65504	3,65912	3,66320	3,66728	3,67136	3,67544	3,67952	3,68360	3,68768	3,69176	3,69584	3,70000	3,70408	3,70816	3,71224	3,71632	3,72040	3,72448	3,72856	3,73264	3,73672	3,74080	3,74488	3,74896	3,75304	3,75712	3,76120	3,76528	3,76936	3,77344	3,77752	3,78160	3,78568	3,78976	3,79384	3,79792	3,80200	3,80608	3,81016	3,81424	3,81832	3,82240	3,82648	3,83056	3,83464	3,83872	3,84280	3,84688	3,85096	3,85504	3,85912	3,86320	3,86728	3,87136	3,87544	3,87952	3,88360	3,88768	3,89176	3,89584	3,90000	3,90408	3,90816	3,91224	3,91632	3,92040	3,92448	3,92856	3,93264	3,93672	3,94080	3,94488	3,94896	3,95304	3,95712	3,96120	3,96528	3,96936	3,97344	3,97752	3,98160	3,98568	3,98976	3,99384	3,99792	4,00200	4,00608	4,01016	4,01424	4,01832	4,02240	4,02648	4,03056	4,03464	4,03872	4,04280	4,04688	4,05096	4,05504	4,05912	4,06320	4,06728	4,07136	4,07544	4,07952	4,08360	4,08768	4,09176	4,09584	4,10000	4,10408	4,10816	4,11224	4,11632	4,12040	4,12448	4,12856	4,13264	4,13672	4,14080	4,14488	4,14896	4,15304	4,15712	4,16120	4,
--	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	---------	----

y aplicando la ecuación general de este sistema, hemos calculado los $\text{sen}^2\theta$ teóricos, obteniéndose una total coincidencia con los $\text{sen}^2\theta$ experimentales pudiendo asignarse los índices de Miller correspondientes. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla VII.

Asignación de índices de Miller para el molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea.

$\text{sen}^2\theta$ exp.	$\text{sen}^2\theta$ teór.	índices
0,00742	0,00742	011
0,01791	0,01814	003
0,03412	0,03378	320
0,03736	0,03799	204
0,03963	0,03934	023
0,04101	0,04095	123
0,04279	0,04280	214
0,04579	0,04567	421
0,04887	0,04939	030
0,04975	0,04992	005
0,05113	0,05087	105
0,05176	0,05160	422
0,05241	0,05257	503
0,05356	0,05367	024
0,05494	0,05509	124
0,05683	0,05666	032
0,05762	0,05767	700
0,05908	0,05881	224
0,06129	0,06113	330
0,06596	0,06577	324
0,06634	0,06646	504
0,07177	0,07173	514
0,07294	0,07327	431
0,07707	0,07714	016
0,07936	0,07995	622
0,08826	0,08838	140
0,09725	0,09729	723
0,10726	0,10734	342
0,13465	0,13474	227
0,15366	0,15380	053
0,16366	0,16343	527
0,16896	0,16954	154
0,18498	0,18453	708
0,19548	0,19569	060

A la vista de estos resultados podemos afirmar que el molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea, cristaliza en el sistema ortorrómbico.

A continuación hemos pasado a determinar los parámetros de la celdilla unidad mediante las relaciones:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad \text{y} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

siendo $\lambda_{K_{\alpha} \text{ Cu}} = 1,54178 \text{ \AA}$, obteniéndose los valores de:

$$a = 20,75 \text{ \AA}$$

$$b = 10,46 \text{ \AA}$$

$$c = 17,28 \text{ \AA}$$

como dimensiones de la celdilla unidad.

A partir de estos valores se puede calcular el número de moléculas por celdilla unidad, ya que vendrán dadas por:

$$n^{\circ} \text{ moléc.} = \frac{a.b.c.D, \text{sen } \beta}{M/N}$$

siendo

D = densidad del compuesto

sen $\beta = 1$, ya que en este caso $\beta = 90^{\circ}$ por tratarse de una celdilla ortorrómbica

M = peso molecular del compuesto

N = nº de Avogadro

De la expresión anterior se deduce la necesidad de conocer la densidad del compuesto. Para ello, se ha utilizado un picnómetro de 10 cc de capacidad y benceno como líquido inmiscible con el precipitado.

La densidad no corregida del empuje del aire es:

$$D' = \frac{C - A}{B + C - A - D} \cdot \Delta$$

donde

A = peso del picnómetro vacío y seco

B = peso del picnómetro con benceno

C = peso del picnómetro con precipitado

D = peso del picnómetro con precipitado y benceno

Δ = densidad del benceno = 0,8790 g/cm³

Para reducir las pesadas al vacío se añade el término $\sigma (1 - D')$, siendo $\sigma = 0,0012$ g/cc la densidad del aire, obteniéndose como densidad corregida

$$D = D' + \sigma (1 - D')$$

Los valores calculados para la densidad del molibdato de circonio se encuentran en la Tabla VIII, así como el cálculo de su desviación típica.

TABLA VIII

Cálculo de errores

D	d	d ²
2,314	0,116	0,013456
2,557	0,127	0,016129
2,543	0,113	0,012769
2,291	0,139	0,019321
2,445	0,015	0,000225
$\bar{D} = 2,430$		0,061900

$$\sigma = \sqrt{\frac{0,061900}{4}} = 0,124$$

De donde la densidad tendrá el valor de:

$$D = 2,430 \pm 0,124 \text{ g/cm}^3$$

Sustituyendo este valor en la expresión del número de moléculas por celdilla unidad se obtiene:

$$n^{\circ} \text{ moléc.} = \frac{20,75 \cdot 10,46,17,28 \cdot 10^{-24} \cdot 2,430 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{446,91} = 12,27 \approx 12$$

aproximando el valor a 12, ya que debe ser un número en
tero.

Teniendo en cuenta este resultado puede recalcularse el valor de la densidad, por Rayos X, sin más que

despejar D en la expresión del número de moléculas

$$D = \frac{n^2 \text{ moléculas, } M}{a.b.c.N} = \frac{12.446,91}{20,75.10,46.17,28.10^{-24}.6,023.10^{23}} =$$

$$= 2,37 \text{ g/cm}^3$$

Este valor será más exacto que el calculado con picnómetro, pues están obtenidos a partir de los parámetros de la celdilla unidad, hallados por Rayos X.

Finalmente, teniendo en cuenta las extinciones sistemáticas de las líneas de difracción y el número de moléculas por celdilla unidad se ha determinado el grupo espacial (289) que puede ser

$$P_{222} \text{ ó } P_{mm2}$$

que corresponden en el primer caso a una celdilla primitiva con tres ejes binarios, según las tres direcciones de los ejes a, b y c, o en el segundo a una celdilla primitiva con dos planos de simetría perpendiculares a los ejes a y b y un eje binario según la dirección del eje c.

Todos los resultados obtenidos se encuentran recopilados en la Tabla IX.

TABLA IX

**Datos cristalográficos del molibdato de circonio
obtenido por precipitación en disolución homogénea**

Sistema cristalino	Parámetros celdilla unidad Å	Densidad por picnómetro g/cm ³	Nº moléculas por celdilla unidad	Densidad por Rayos X g/cm ³	Grupo espacial
Ortorrómbico	a = 20,75 b = 10,46 c = 17,28	2,430 ± ± 0,124	12	2,37	P ₂₂₂ ó P _{mm2}

III.3) Estudio experimental de las propiedades
cambiadoras del molibdato de circonio en
medio acuoso.

III.3.1) Estudio experimental de la condensación de molibdatos en solución acuosa.

Antes de llevar a cabo los estudios experimentales acerca del comportamiento como cambiador del molibdato de circonio, obtenido por precipitación cinéticamente controlada, hemos realizado un estudio previo, basándonos en datos bibliográficos, sobre la condensación de los iones MoO_4^{2-} cuando se acidifican sus disoluciones acuosas.

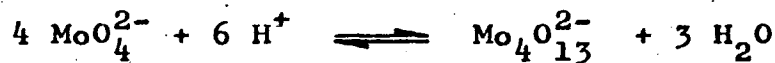
En efecto, según la bibliografía (290) cuando una disolución de MoO_4^{2-} se acidifica progresivamente se obtienen en primer lugar los aniones paramolibdicos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ según el equilibrio:



caso particular del equilibrio simbólico:



donde en este caso $n = 7$ y $p = 8$, equilibrio que no da lugar a ningún punto de equivalencia, y en segundo lugar por los aniones $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ según el equilibrio:



que proporciona un punto de inflexión en los alrededores de $x=1,5$ siendo una curva fuertemente inclinada lo cual nos hace pensar en la existencia de otros equilibrios dentro de la zona $1 < x < 1,5$.

Según la bibliografía (290) y según hemos podido comprobar nosotros experimentalmente por potenciometría, el punto de inflexión puede sufrir desplazamientos según la naturaleza y la concentración de electrolito de fondo empleado para mantener constante la fuerza iónica, observándose que cuando ésta aumenta se estabilizan los compuestos condensados, obteniéndose más rápidamente los equilibrios, sobre todo cuando su carga es muy elevada, puesto que, como sabemos, la influencia de la fuerza iónica sobre los electrolitos se acentúa con su carga. En efecto, si aplicamos la ley de acción de masas al equilibrio anterior tendremos:

$$K = \frac{(D_{n,p})}{(A)^n (H^+)^p}$$

donde los términos entre paréntesis son actividades; si se introducen en esta expresión los factores de actividad tendremos:

$$K = \frac{[D_{n,p}] \gamma_{D_{n,p}}}{[A]^n \gamma_A^n [H^+]^p}$$

y despejando la concentración de la especie condensada obtenemos finalmente:

$$[D_{n,p}] = K \frac{\gamma_A^n}{\gamma_{D,n,p}} [A]^n [H^+]^p$$

siendo $K \frac{\gamma_A^n}{\gamma_{D,n,p}} = K_{n,p}$ la constante aparente a la fuerza iónica considerada. Sustituyendo tendremos:

$$[D_{n,p}] = K_{n,p} [A]^n (H^+)^p$$

y si la carga de $D_{n,p}$ es más elevada que la de A, $\gamma_{Dn,p}$ decrece con la fuerza iónica más rápidamente que γ_A , por lo que aumenta la constante aparente $K_{n,p}$. En consecuencia:

a) Si en la zona estudiada existe una sola especie $D_{n,p}$ condensada aumentará con la fuerza iónica la "netitud" del punto de equivalencia.

b) Si existen varias especies, sus estabilidades relativas variarán con μ puesto que variarán los valores de n y la carga, observándose desplazamientos de la zona en que aparece la inflexión que es el caso típico de los molibdatos, observado por nosotros experimentalmente.

En efecto, nosotros hemos llevado a cabo medidas potenciométricas de la condensación de molibdatos en

medio ácido de dos maneras diferentes: a) en función de la fuerza iónica y concentración constante de molibdato; b) en función de la concentración de molibdato y a fuerza iónica constante. Sus curvas potenciométricas obtenidas se exponen en las figuras 10 y 11 correspondientes, en las cuales pueden apreciarse todo lo que acabamos de exponer más arriba. Así, al aumentar la fuerza iónica se aprecian unos desplazamientos del punto de equivalencia hacia la izquierda, aunque la magnitud de tales desplazamientos no sea muy grande.

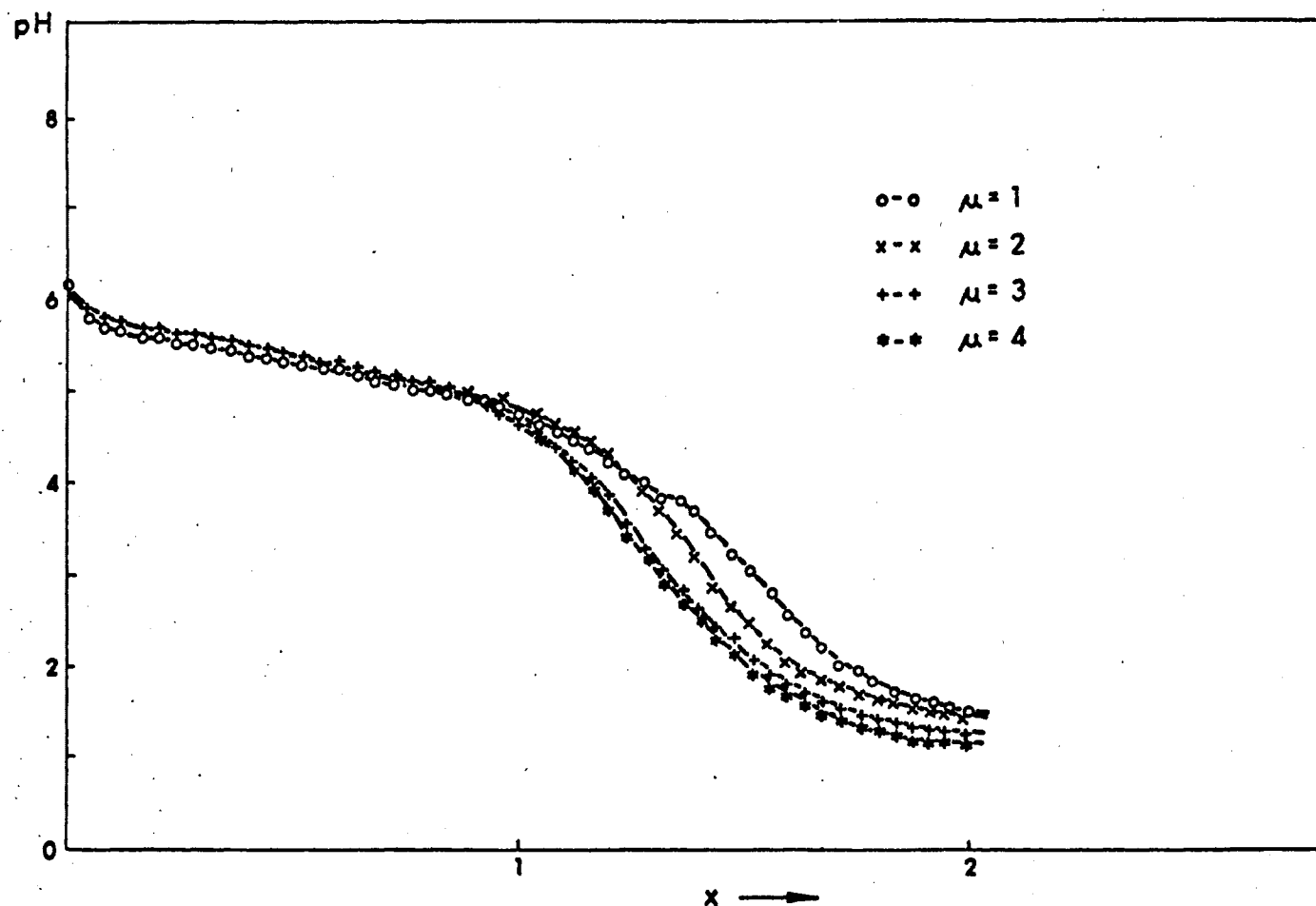


FIG. 10.- Curvas potenciométricas obtenidas en la condensación de molibdatos a distintas fuerzas iónicas y a concentración de molibdato constante.

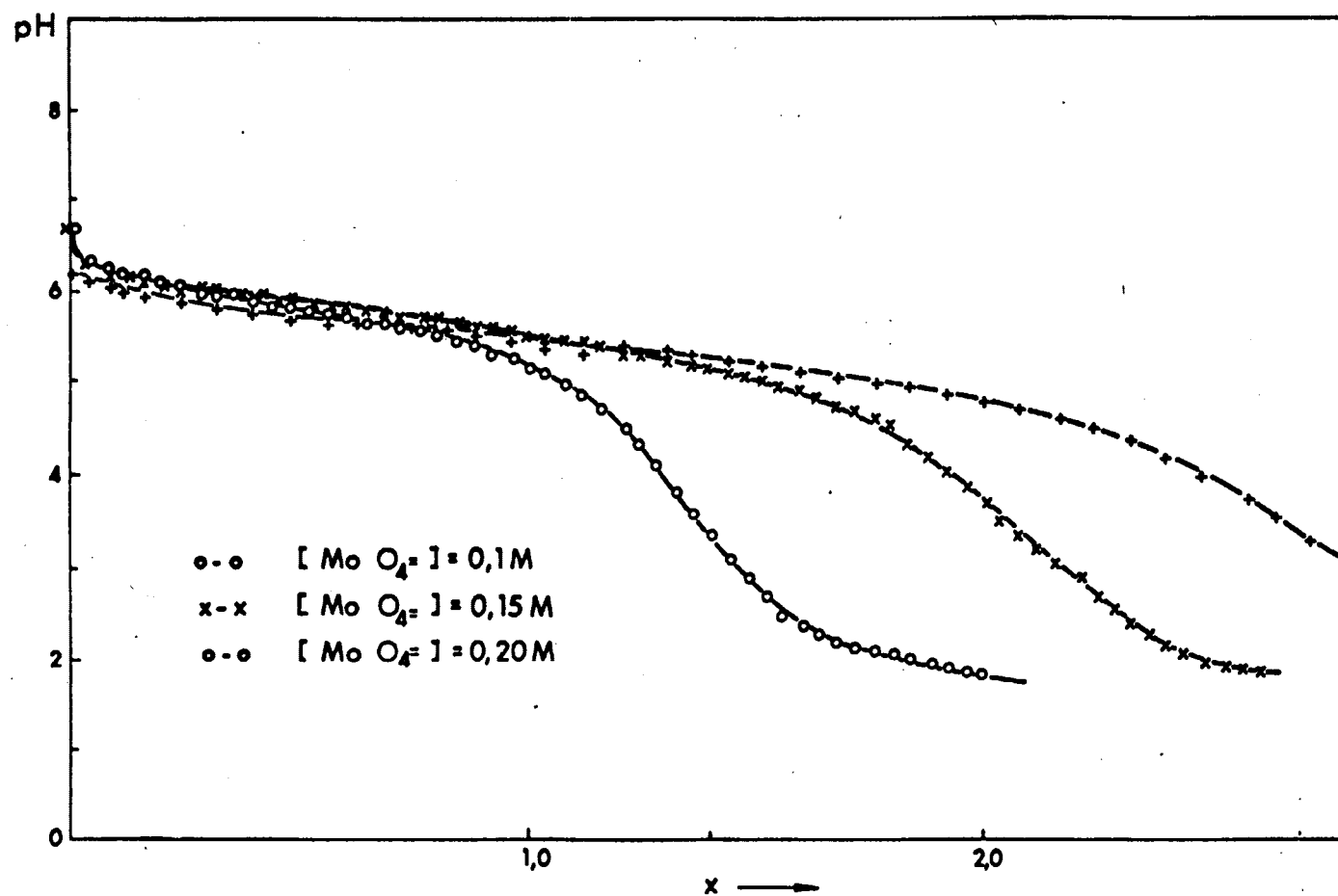
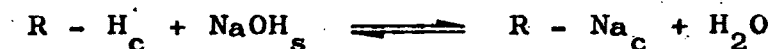


FIG. 11.- Curvas potenciométricas obtenidas en la condensación de molibdatos en función de su concentración y a fuerza iónica constante.

III.3.2) Estudio del comportamiento del molibdato de circonio como cambiador iónico mediante el equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$. Curvas de neutralización.

En un cambiador iónico inorgánico a base de circonio (IV), los grupos funcionales responsables del intercambio son los restos ácidos unidos a los átomos de metal pesado; en el caso del molibdato de circonio, los grupos funcionales son MoO_4H^- y el ión responsable, el ión H^+ . Para conocer la fuerza del grupo funcional como ácido hemos trazado la correspondiente curva de neutralización como hacen otros autores con otros compuestos insolubles (138,291). Para ello se pone en suspensión acuosa una masa bien determinada de molibdato de circonio, se agita constante y vigorosamente y se valora con NaOH, añadida desde una bureta a velocidad constante, midiendo se el pH de la solución en cada momento. El ión positivo de la base añadida, Na^+ en nuestro caso, penetra en los intersticios de la red, intercambiándose por el ión H^+ , según el equilibrio:



En nuestras experiencias hemos empleado NaOH 0,5M añadida mediante una bureta de pistón, con varias velocidades. Las curvas potenciométricas obtenidas son expuestas en la Figura 12 en la que puede apreciarse

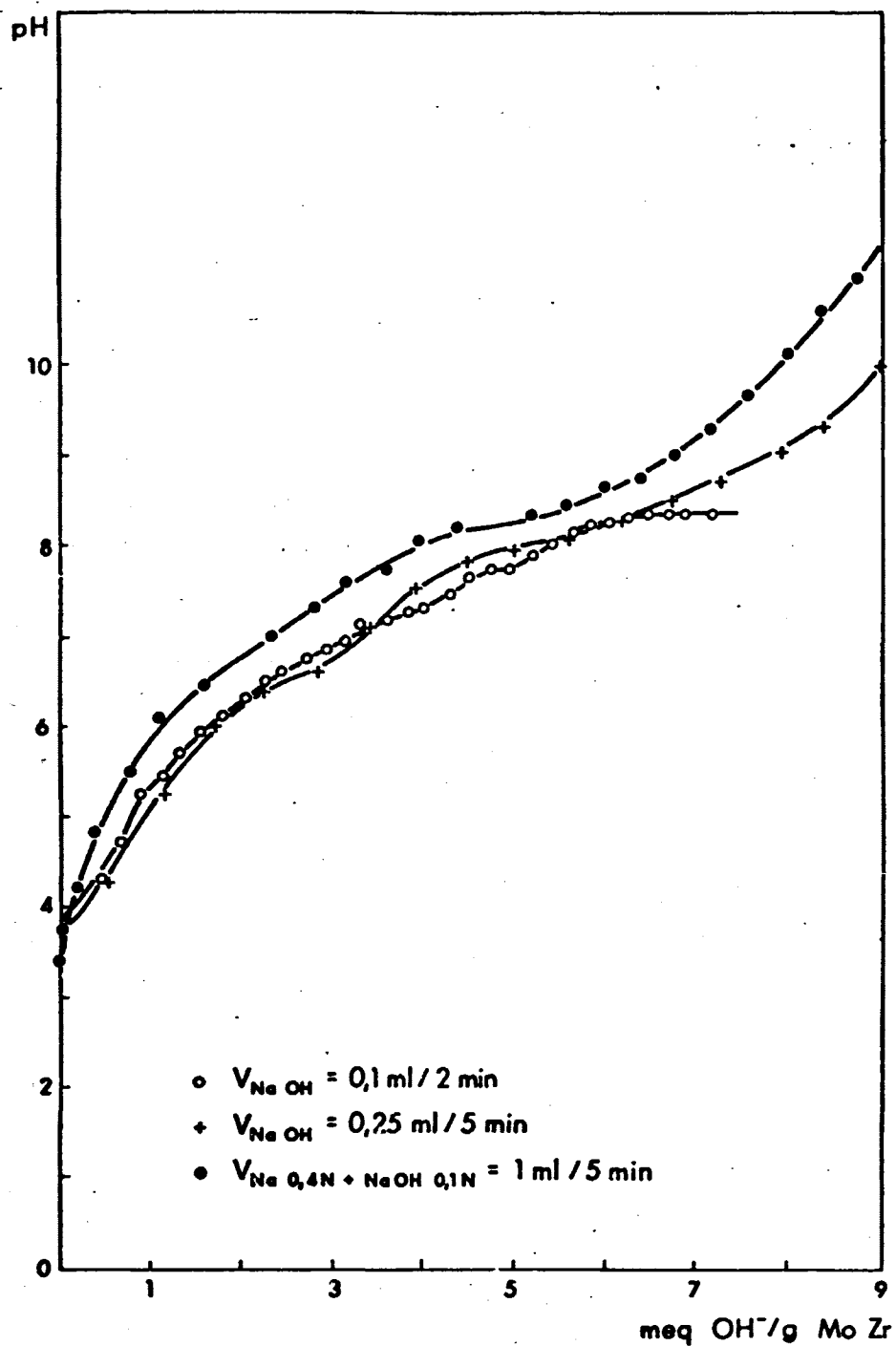


FIG. 12.- Curvas de neutralización del molibdato de circonio a distintas velocidades de adición del reactivo.

que los grupos funcionales ácidos son extremadamente débiles, no pudiéndose llevar a cabo una valoración potenciométrica de los mismos.

III.3.3) Estudio experimental de la capacidad aparente de intercambio. Curvas de saturación. Hidrólisis del molibdato de circonio.

Con objeto de conocer la capacidad aparente de intercambio, así como la capacidad total de intercambio y el porcentaje de hidrólisis de molibdato de circonio, hemos llevado a cabo un estudio experimental del equilibrio de saturación de dicho compuesto insoluble. Este estudio ha consistido en poner en equilibrio masas de cambiador con disoluciones formadas por $\text{ClNa} + \text{NaOH}$ en las que la fuerza iónica ha permanecido constante (292).

Las disoluciones han sido preparadas de la forma expuesta en la tabla X.

TABLA X

Serie de disoluciones de fuerza iónica constante, equilibradas con 0,250 g de molibdato de circonio hasta alcanzar la saturación de intercambio.

Soluciones	ClNa 1M	ClNa 0,75M + NaOH 0,25M
1	25 ml	0 ml
2	23 ml	2 ml
3	21 ml	4 ml
4	19 ml	6 ml
5	17 ml	8 ml
6	15 ml	10 ml
7	13 ml	12 ml
8	11 ml	14 ml

Después de agitar el sistema durante un tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio (tres horas en nuestro caso) se procede a la separación de fases por decantación durante una noche, se toman alícuotas de las soluciones sobrenadantes y se valoran con NaOH ó con ClH, según el pH resultante. Si el pH es ácido se valora con NaOH de concentración apropiada y si es básico con ClH teniendo en cuenta que si ha habido hidrólisis de molibdato de circonio, el ión MoO_4^{2-} también consumirá iones H^+ , según hemos visto anteriormente, mediante la reacción de condensación:



obteniéndose dos puntos de equivalencia, el primero correspondiente a la neutralización de los OH^- y el segundo al equilibrio anterior.

Las curvas potenciométricas obtenidas en la neutralización de las soluciones resultantes de los equilibrios de saturación son expuestas en la Figura 13.

Con los datos de los puntos de equivalencia, de los equivalentes básicos añadidos originariamente y con el conocimiento de los equilibrios de intercambio producidos en el interior del cambiador, hemos construido la curva que nos da la capacidad aparente de intercambio en función del pH, sobre la que puede leerse la capacidad total de intercambio así como la correspondiente hidrólisis producida. Esta curva es expuesta en la Figura 14, en la que se aprecia que la máxima capacidad de intercambio se encuentra situada en la zona de pH comprendida entre los valores 6 y 8, ya que en medios ácidos la capacidad de intercambio disminuye por la competencia con los iones H^+ y en medio alcalino se produce hidrólisis y con siguiente destrucción del cambiador.

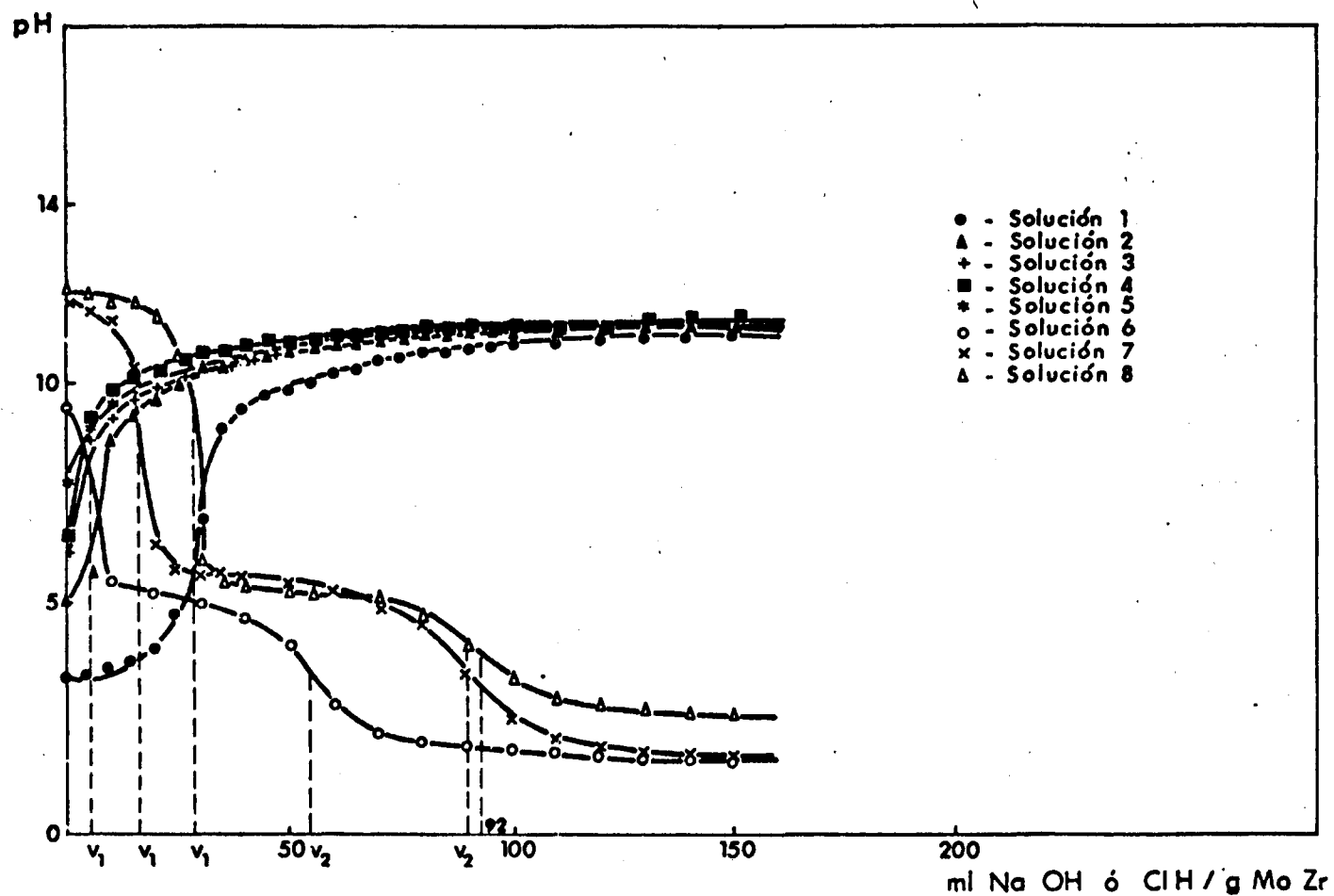


FIG. 13.- Valoración de las disoluciones resultantes de los equilibrios de saturación $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre molibdato de circonio.

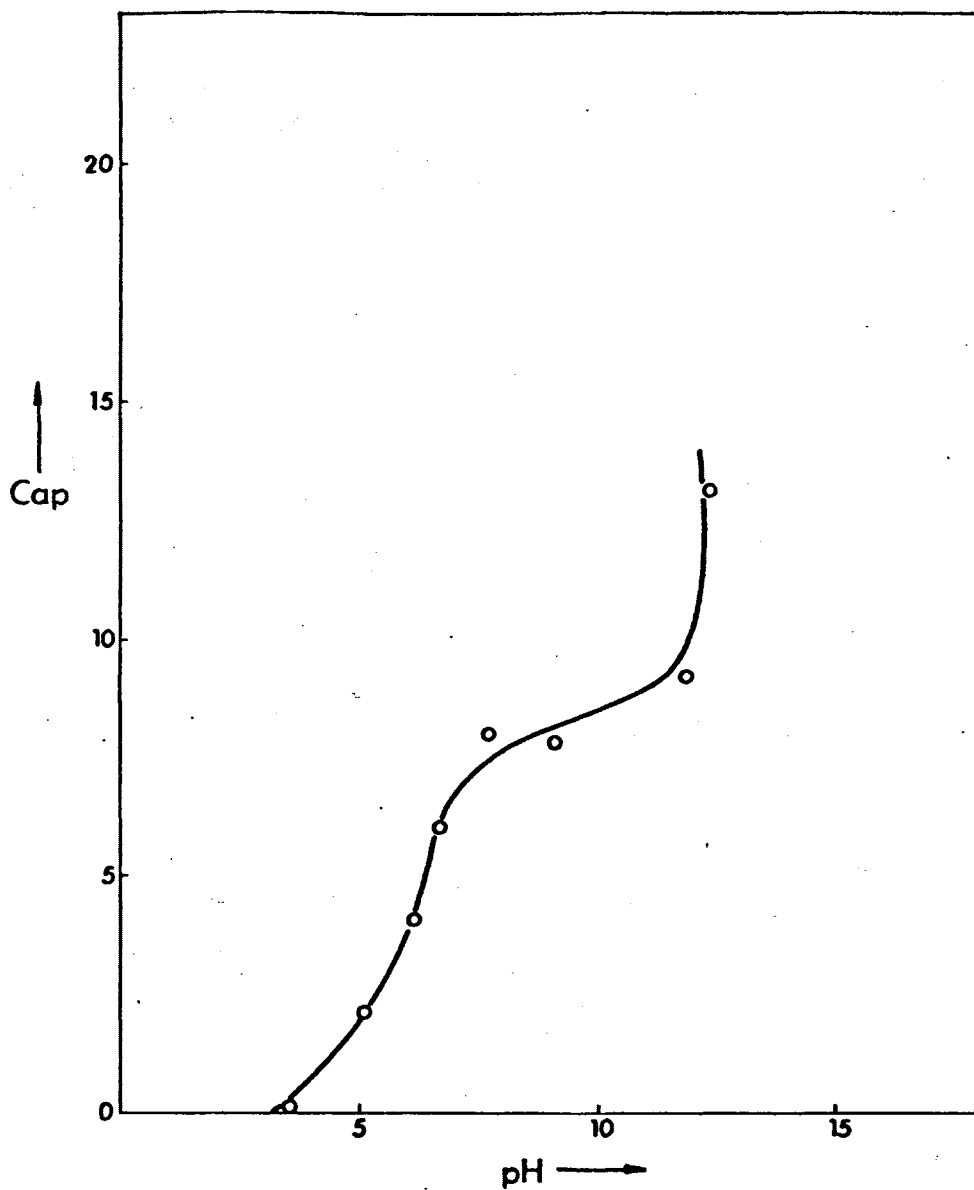


Fig. 14 .- Variación de la capacidad aparente de intercambio iónico $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ del $\text{Mo Zr}(\text{H}^+)$ en función del pH

III.4) Estudio experimental de la fijación de los
cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , so-
bre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ en función del pH del medio,
(pH tamponado), en medio acuoso.

En las siguientes experiencias hemos empleado un molibdato de circonio en forma ácida, que representamos simbólicamente por $\text{MoZr}(\text{H}^+)$, obtenido mediante la técnica de precipitación en disolución homogénea (293).

Con objeto de estudiar los coeficientes de reparto de los cationes bivalentes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ a pH tamponado, hemos preparado unas disoluciones de dichos cationes en concentración 0,001M, a partir de sus nitratos, previamente valorados con una disolución patrón de EDTA. Hemos elegido esta concentración para evitar saturar el cambiador y acercarnos al límite de reparto. Los coeficientes de reparto han sido obtenidos mediante el método estático (128), que consiste en poner una masa de cambiador en contacto con un volumen de la solución del catión a estudiar. El sistema se agita el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, mediante un agitador oscilante, se deja reposar toda la noche y después se toman porciones del líquido sobrenadante, que se valoran complexométricamente con EDTA 0,001M en presencia de NET como indicador metalocrómico.

Las disoluciones han sido preparadas de la si-

guiente manera:

SOLUCION 1

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

ClH conc. c.s.p. pH = 1,0 (*)

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 2

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

ClH conc. c.s.p. pH = 2,0

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 3

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

50 ml de tampón

ClAcOH/ClAcO⁻ 0,1M

pH = 3,0

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 4

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

50 ml de tampón

ClAcOH/ClAcO⁻ 0,1M

pH = 3,5

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 5

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

50 ml de tampón

AcOH/AcO⁻ 0,1M

pH = 4,0

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 6

10 ml de $(\text{NO}_3)_2$ X 0,01M

50 ml de tampón

AcOH/AcO⁻ 0,1M

pH = 4,5

H₂O c.s.p. 100 ml

(*) c.s.p. = cantidad suficiente para

SOLUCION 7

10 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M

50 ml de tampón

AcOH/AcO⁻ 0,1M

pH = 5,0

H₂O c.s.p. 100 ml

SOLUCION 8

10 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M

50 ml de tampón

AcOH/AcO⁻ 0,1M

pH = 5,5

H₂O c.s.p. 100 ml

siendo X los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ó Ba^{2+} .

En estas experiencias hemos mantenido constante el pH, utilizando para ello tres tipos de tampones: solución de ácido fuerte, de ácido monocloraacético/monocloraacetato de $\text{pK}_A = 2,7$ y solución de ácido acético/acetato de $\text{pK}_A = 4,7$.

De cada disolución se toman 50 ml que son los que se ponen en contacto con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{H}^+)$. El tiempo de agitación ha sido de una hora, y después de separadas las fases, se han tomado tres porciones de cada una de ellas valorándose complexométricamente con EDTA 0,001M, utilizando negro de eriocromo T como indicador.

La fórmula que utilizamos para calcular los coeficientes de reparto es la siguiente:

$$P_M = \frac{V}{m} \left(\frac{C_o}{C_{eq}} - 1 \right)$$

siendo

P_M = coeficiente de reparto del catión a estudiar

V = volumen de la disolución

m = masa del cambiador

C_o = concentración inicial del catión

C_{eq} = concentración del catión después de alcanzarse el equilibrio.

También puede aplicarse la fórmula:

$$P_M = \frac{V}{m} \left(\frac{V_{EDTA}^o - V_{EDTA}^x}{V_{EDTA}^x} \right)$$

donde P_M , V y m tienen la misma significación que anteriormente hemos expuesto y

V_{EDTA}^o = volumen de EDTA necesario y justo para complejar el catión antes de comenzar el equilibrio.

V_{EDTA}^x = volumen de EDTA necesario y justo para complejar el catión después de alcanzarse el equilibrio.

Los resultados obtenidos en estas experiencias

están expuestos en la Tabla XI.

TABLA XI

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función del pH, de los coeficientes de reparto Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $MoZr(H^+)$ en medio acuoso.

pH	$P_{Zn^{2+}}$	$P_{Cd^{2+}}$	$P_{Ca^{2+}}$	$P_{Sr^{2+}}$	$P_{Ba^{2+}}$
1,0	—	—	7,36	—	350,00
2,0	40,00	—	66,00	—	780,00
3,0	35,00	—	74,00	4,00	1040,00
3,5	26,00	—	74,00	18,00	1340,00
4,0	20,00	12,00	76,00	20,00	1180,00
4,5	28,00	38,90	78,00	18,24	1080,00
5,0	23,40	62,00	77,00	17,60	1180,00
5,5	20,00	58,20	71,00	15,00	1040,00

Los resultados expuestos en la Tabla XI se encuentran representados en la Figura 15.

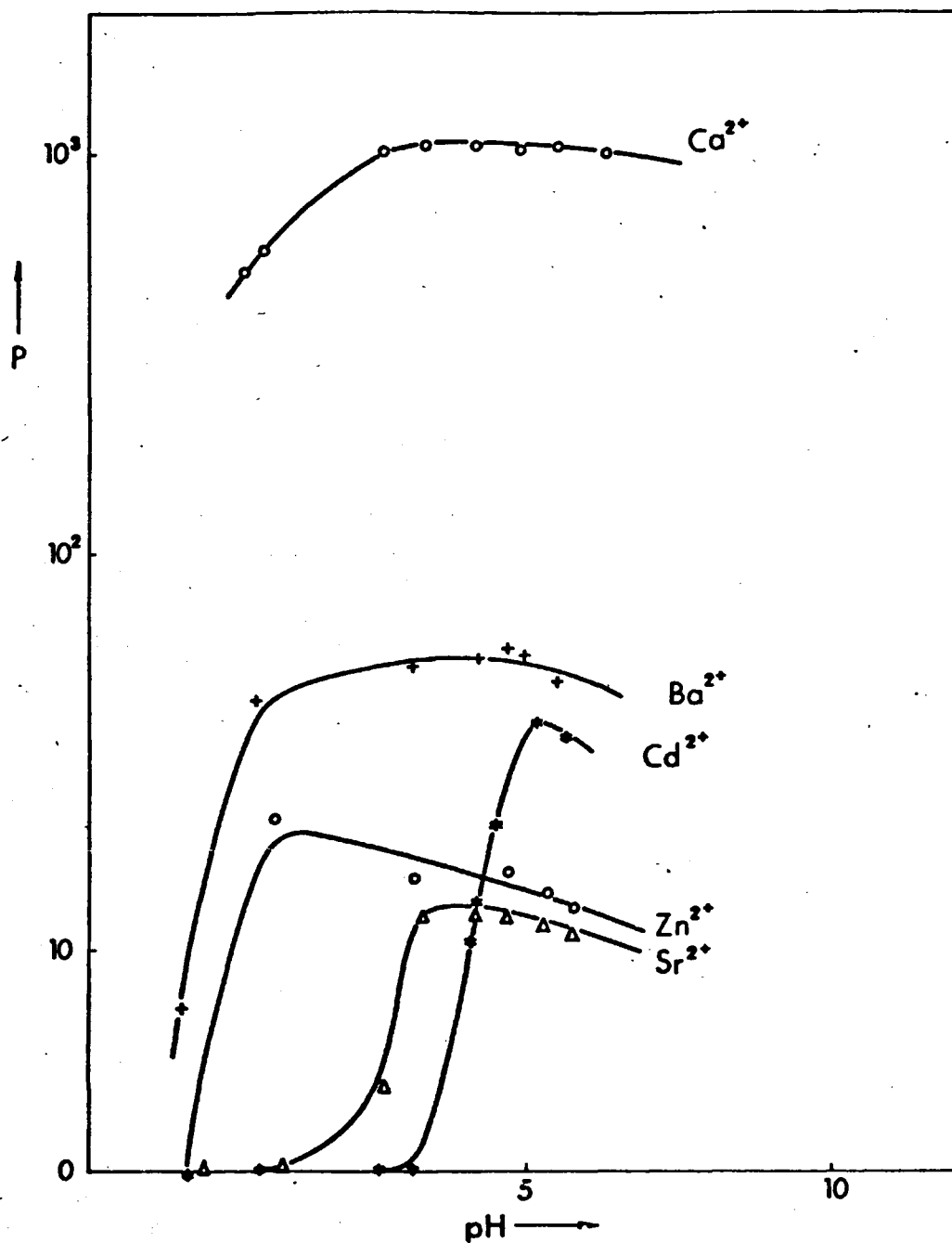
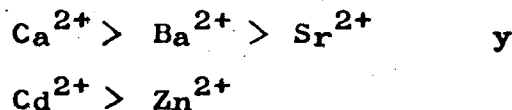


Fig. 15 - Variación de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , $MoZr(H^+)$ en función del pH.

III.4.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En este apartado hacemos un comentario de los resultados obtenidos experimentalmente en el estudio de la variación con el pH de los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio en forma ácida, en medio de pH tamponado.

En estas experiencias hemos utilizado disoluciones tamponadas para mantener constante el pH, como ya hemos mencionado anteriormente, pudiendo observarse algunas diferencias notables en cuanto a los coeficientes de reparto de los cationes estudiados. En efecto, en la Figura 15 puede observarse que los coeficientes de reparto tienen valores bajos, para valores de pH comprendidos entre 0 y 1,5, para todos los cationes, excepto para el Ca^{2+} que alcanzan valores muy elevados. Entre $1,5 < \text{pH} < 4$, los coeficientes de reparto aumentan y pasado el valor de $\text{pH}=4$, permanecen con unos valores casi constantes. También hemos podido apreciar que la secuencia de afinidad por el cambiador es:



produciéndose inversiones en el caso de esta última pareja.

III.4.2) Cálculo de algunos factores de separación.

A la vista de los resultados representados en la Figura 13, podemos preveer teóricamente una serie de separaciones simultáneas, mediante el cálculo de algunos factores de separación S ,

$$S_B^A = \frac{P_A}{P_B}$$

siendo:

S_B^A = factor de separación de A y B

P_A y P_B = coeficientes de reparto de A y B respectivamente.

Tomamos los pH más idóneos a los cuales ya gráficamente se puede apreciar que es factible la separación, y de esta manera construimos la siguiente Ta
bla:

TABLA XII

Cálculo de algunos factores de separación en función del pH sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$.

pH	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Cd}^{2+}}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Sr}^{2+}}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}}$	$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Ba}^{2+}}$	$\frac{\text{Ba}^{2+}}{\text{Sr}^{2+}}$	$\frac{\text{Ba}^{2+}}{\text{Cd}^{2+}}$
1,5	∞	∞	81,25	17,10	∞	∞
3,5	∞	250,00	31,25	13,33	18,75	∞
4,5	59,00	107,27	45,38	15,53	6,91	3,80
5,5	18,62	72,00	54,00	15,00	4,80	1,24

Como puede observarse, el Ca^{2+} puede separarse fácilmente de todos los demás cationes, debido a que tiene unos factores de separación muy elevados. Al aumentar el pH disminuyen los factores de separación, por lo tanto para una elución en microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ es necesario utilizar disoluciones tamponadas a valores de pH comprendidos entre 1,5 y 3,5, con lo cual se podría pensar, al menos teóricamente, en la separación de la casi totalidad de los cationes estudiados.

III.5) Estudio experimental de la fijación de
 Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre
 $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración
de NH_4^+ en disolución acuosa. Transforma-
ción del cambiador.

En el presente apartado exponemos las experiencias realizadas sobre el estudio de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio en forma amónica, en medio amónico de concentración comprendida entre 1M y 10^{-3}M , a un pH taponado a un valor de 4,5.

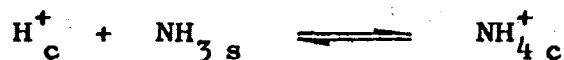
Para ello hemos tenido que transformar la matriz cambiadora en su forma amónica, es decir con los grupos H^+ sustituidos por grupos NH_4^+ , pudiendo emplearse una reacción de neutralización simple:



muy desplazada hacia la derecha como lo indica el valor de la constante de equilibrio

$$10^{9,2} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+] [\text{NH}_3]}$$

aunque en realidad si consideramos que además de reacción ácido-base, es reacción intercambio



siendo c y s las fases cambiador y disolución respectiva

mente, este equilibrio no está tan desplazado hacia la formación del catión amonio por la falta de movilidad del H^+ y por el posible impedimento de penetración del NH_3 en la red de la matriz.

No obstante, es posible, en la práctica, realizar la transformación de un cambiador de su forma ácida en su forma amónica, sin más que agitarlo durante un tiempo suficientemente largo con una disolución amoniacal. Esto se puede hacer en el caso del fosfato de circonio (294), pero no en el caso del wolframato ni del molibdato de circonio, ya que son productos fácilmente hidrolizables cuando se alcanzan determinados valores de pH. Por este motivo hemos utilizado una reacción de intercambio del tipo:



Para ello se agita el cambiador con una disolución de una sal amónica de concentración 2M. En nuestro caso hemos empleado nitrato amónico, siendo el tiempo de agitación de 4 horas. Después se filtra sobre una placa y se seca en estufa a $80^{\circ}C$ durante una hora y media. Es muy importante mantener siempre fijos la temperatura y el tiempo de secado, pues al aumentar alguna de estas dos variables, se produce la transformación del mo

libdato en "azul de molibdeno", que también perjudica a nuestras experiencias, ya que hemos podido comprobar que este producto no posee propiedades cambiadoras.

Para llevar a cabo las experiencias que incluimos en los siguientes apartados, hemos preparado ocho disoluciones:

SOLUCION 1

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M
de pH = 4,5
25 ml de YNH_4 2M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 2

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M
de pH = 4,5
12,5 ml de YNH_4 2M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 3

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M
de pH = 4,5
6,25 ml de YNH_4 2M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 4

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M
de pH = 4,5
7,5 ml de YNH_4 1M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 5

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M
de pH = 4,5
5 ml de YNH_4 0,5M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 6

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M
de pH = 4,5
1 ml de YNH_4 0,5M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 7

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M
de pH = 4,5
2,5 ml de YNH_4 0,1M
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 8

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M
de pH = 4,5
0,5 ml de YNH_4 0,1M
 H_2O c.s.p. 50 ml

donde X representa cualquiera de los cinco cationes estudiados: Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} e Y los aniones NO_3^- , Cl^- ó I^- .

Las disoluciones así preparadas se ponen en contacto, en matraces erlenmeyers provistos de tapón esmerilado, con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. Se agitan durante una hora para alcanzar el equilibrio, se dejan decantar durante una noche y se valoran los cationes por complexometría, según hemos descrito en el apartado anterior.

III.5.1) Empleo de NO_3NH_4 en disolución acuosa a pH tamponado.

En este caso hemos utilizado NO_3NH_4 como sal amónica. El cálculo de los coeficientes de reparto se ha ce de forma análoga al apartado anterior, obteniéndose los resultados expuestos en la siguiente Tabla.

TABLA XIII

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ a pH = 4,5 (tamponado).

$[\text{NO}_3\text{NH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
1,0 M	1,20	1,20	4,16	41,00	1044,00
$5,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	1,20	1,20	6,31	17,84	1666,00
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	1,20	1,20	6,31	17,40	1408,62
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	1,20	1,20	6,31	23,00	1666,00
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	10,98	1,20	8,51	27,88	1044,00
$1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	28,56	5,34	57,89	67,76	996,14
$5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	49,34	25,40	54,54	60,54	1366,00
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	70,42	30,56	52,70	116,06	1340,20

Los resultados expuestos en la Tabla XIII se encuentran representados en la Figura 16.

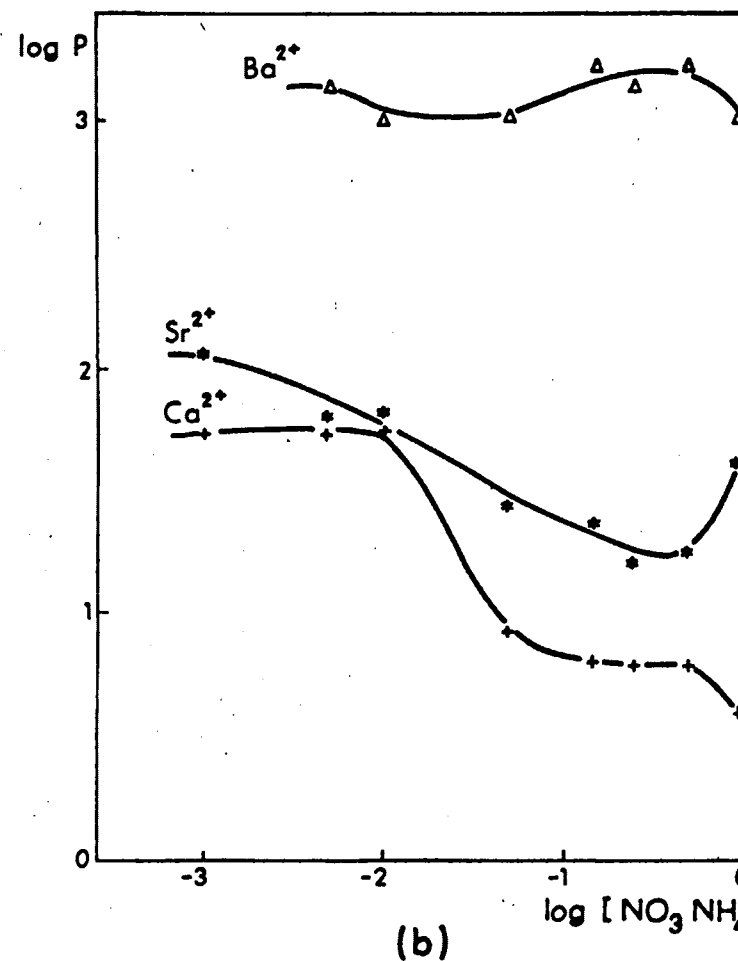
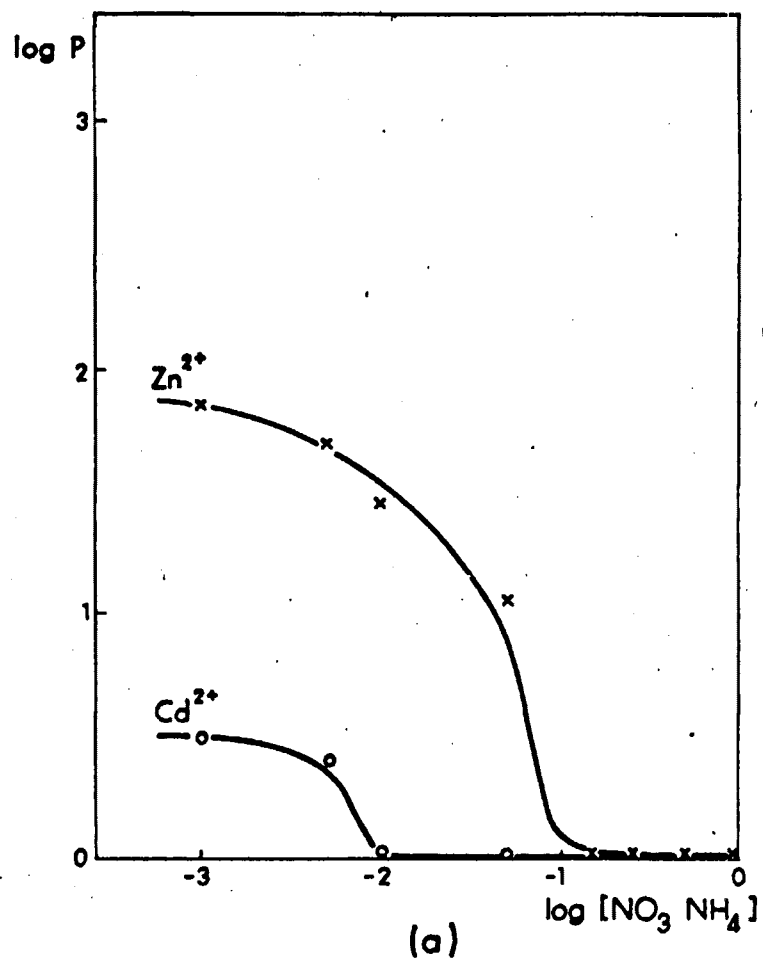


FIG. 16.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{NO}_3 \text{ NH}_4]$ en solución: a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

III.5.1.1) Discusión de los resultados obtenidos.

En la Figura 16 hemos representado los logaritmos de los coeficientes de reparto de los cationes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del logaritmo de la concentración de NO_3NH_4 en disolución, pudiendo comprobarse que se obtiene la secuencia:

$$\begin{array}{l} \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \quad \text{y} \\ \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \end{array}$$

en toda la zona de concentraciones.

En el caso del Zn^{2+} y Cd^{2+} los coeficientes de reparto tienen unos valores muy bajos, para elevadas concentraciones de NO_3NH_4 en solución, aumentando para una concentración de NO_3NH_4 $1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$ para el Zn^{2+} y $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ para el Cd^{2+} , hasta llegar a un valor en el que prácticamente se mantienen constantes.

El Ba^{2+} por el contrario alcanza valores muy elevados en los coeficientes de reparto, en el intervalo de concentraciones estudiado. El Ca^{2+} y el Sr^{2+} tienen unos coeficientes de reparto muy parecidos, disminuyendo a medida que aumenta la concentración de nitrato amónico en disolución.

III.5.1.2) Cálculo de algunos factores de separación.

Como puede apreciarse en la Figura 16 existen algunas zonas de concentración en las que podría llevarse a cabo, teóricamente una separación de la mayoría de los cationes estudiados. Para ello, calculamos de la misma forma que en el apartado anterior, algunos factores de separación, con los que podemos construir la siguiente Tabla XIV.

TABLA XIV

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución.

$[\text{NO}_3\text{NH}_4]_s$	$S_{\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$	$S_{\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$	$S_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}}$
1,0 M	25,46	250,96	9,86	1,00
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	80,96	223,24	2,76	1,00
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	37,45	122,68	3,28	9,15
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	11,55	25,43	2,20	2,30

Teóricamente podemos decir que en estas condiciones, es muy difícil la separación $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, siendo fácil la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ debido a la

gran diferencia existente entre los valores de sus coeficientes de reparto. Con respecto al Cd^{2+} y al Zn^{2+} hay una zona entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M} < [\text{NO}_3\text{NH}_4]_s < 1,0 \text{M}$. en donde es prácticamente imposible la separación, pudiéndose realizar para valores de $[\text{NO}_3\text{NH}_4]_s$ bajos.

III.5.2) Empleo de ClNH_4 en disolución acuosa a pH tamponado.

En este caso hemos empleado ClNH_4 como sal amónica, obteniéndose los resultados expuestos en la Tabla XV.

TABLA XV

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de ClNH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{ClNH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
1, 0M	8,00	4,08	1,20	25,23	110,75
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	10,00	13,66	1,20	10,00	99,69
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	10,00	4,55	1,20	95,65	139,65
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	14,00	9,86	1,20	5,99	179,61
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	18,00	11,40	1,45	42,21	268,76
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	98,00	21,48	7,19	75,43	445,33
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	136,00	35,28	5,02	85,53	509,16
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	166,00	39,22	8,51	75,09	596,71

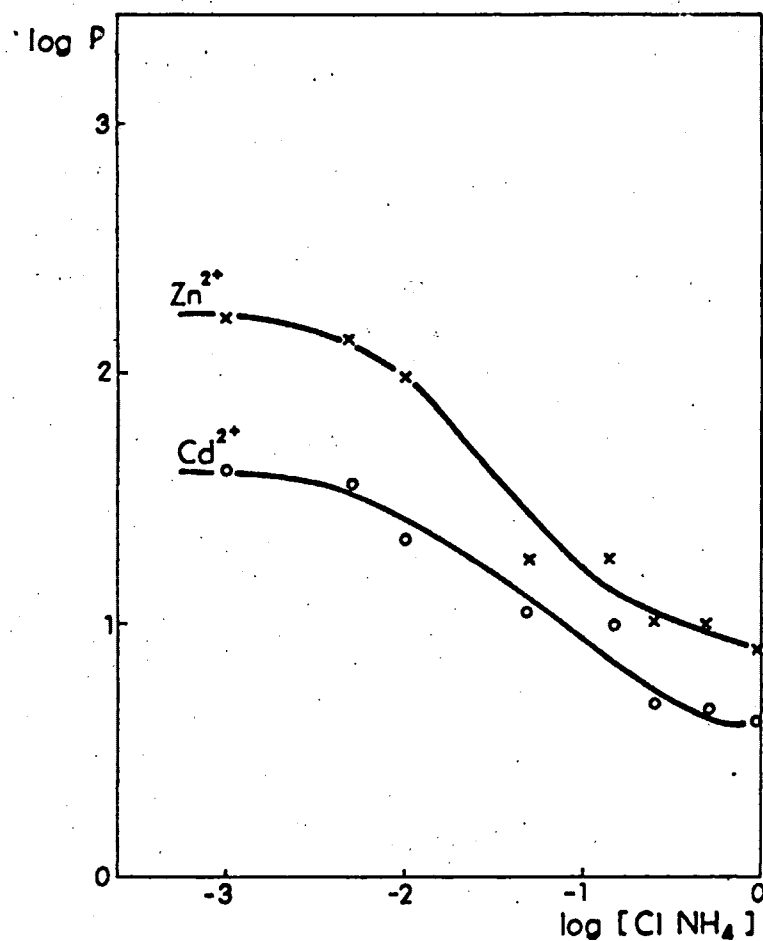
Los resultados expuestos en la Tabla XV se encuentran representados en la Figura 17.

III.5.2.1) Discusión de los resultados obtenidos.

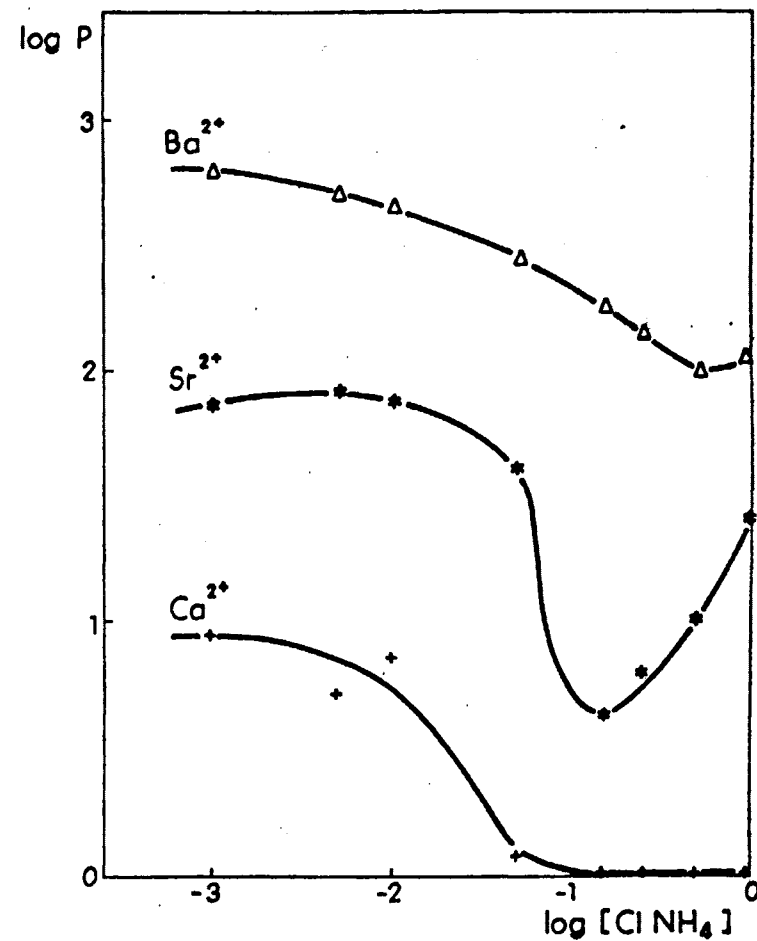
Hemos utilizado ClNH_4 como sal amónica para seguir estudiando los coeficientes de reparto de los cationes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} para observar qué influencia ejerce este medio clorurado, sobre todo en el caso del Cd^{2+} , frente al que presenta un mayor poder complejante.

En la Figura 17 hemos representado los logaritmos de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados, en función de los logaritmos de la concentración de ClNH_4 en disolución. Como puede observarse, sigue manteniéndose la secuencia obtenida en el apartado anterior. Se produce una mayor fijación de los cationes a medida que disminuye la concentración de sal amónica. En el caso del Zn^{2+} y del Cd^{2+} los valores de los coeficientes de reparto son muy parecidos, con lo cual se dificulta teóricamente, su separación cromatográfica en columnas.

Con respecto al empleo de NO_3NH_4 , hay una disminución general en los valores de casi todos los coeficientes de reparto.



(a)



(b)

FIG. 17. Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{Cl NH}_4]$ en solución: a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+}
b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

III.5.2.2) Cálculo de algunos factores de separación

Calculamos, como en el apartado anterior, los factores de separación de algunos cationes, para de esta manera poder predecir, en lo posible, la separación simultánea de los mismos por elución en microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. Para ello construimos la Tabla XVI.

TABLA XVI

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de ClNH_4 en disolución.

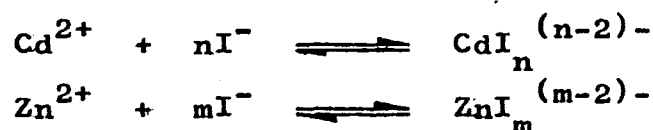
$[\text{ClNH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
1,0 M	4,39	92,29	21,02	1,96
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	29,98	149,67	4,99	1,42
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	6,37	185,35	29,11	1,58
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	7,95	70,12	8,82	4,23

A la vista de los resultados expuestos en la Tabla XVI puede predecirse la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración de ClNH_4 $1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$, la de $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ para una concentración $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$; la de $\text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ es más difícil pero podría llevarse a cabo a una concentración $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$, siendo la de $\text{Cd}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ prácticamente imposi-

ble en estas condiciones de trabajo.

III.3.3) Empleo de INH_4 en disolución acuosa a pH tamponado.

En este apartado exponemos las experiencias realizadas sobre los equilibrios de intercambio de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en un medio complejante formado por INH_4 . El INH_4 origina reacciones de formación de complejos con el Cd^{2+} y con el Zn^{2+} según:



que como están cargados negativamente, (pueden estar con menos cargas negativas, o ser eléctricamente neutros), tienen disminuída su afinidad por el cambiador catiónico, que además está relacionada con la concentración de INH_4 en disolución. En efecto, un aumento de la concentración de esta sal en disolución hace disminuir la afinidad del catión por el cambiador por dos razones: 1º) aumento de la concentración del catión antagonista y 2º) aumento de la concentración de halogenuro y como consecuencia, aumento de la formación de complejos halogenados cargados negativamente o neutros, que no son fijados por el cambiador.

Hemos preparado ocho disoluciones como en los casos anteriores, sólo que utilizando INH_4 en lugar de NO_3NH_4 o de ClNH_4 . Al emplear INH_4 hay que tener en cuenta que como el cambiador utilizado es un oxidante, se produce I_2 . Esto se puede evitar añadiendo a las disoluciones de partida la cantidad estequiométrica de tiosulfato, con lo cual la concentración que se tiene de I^- es la real.

Se han puesto en contacto 50 ml con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ y después de agitados durante una hora, se dejaron reposar durante una noche, valorando más tarde los cationes complexométricamente con EDTA $1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$, utilizando NET como habíamos mencionado anteriormente. Los resultados obtenidos se encuentran expuestos en la Tabla XVII.

TABLA XVII

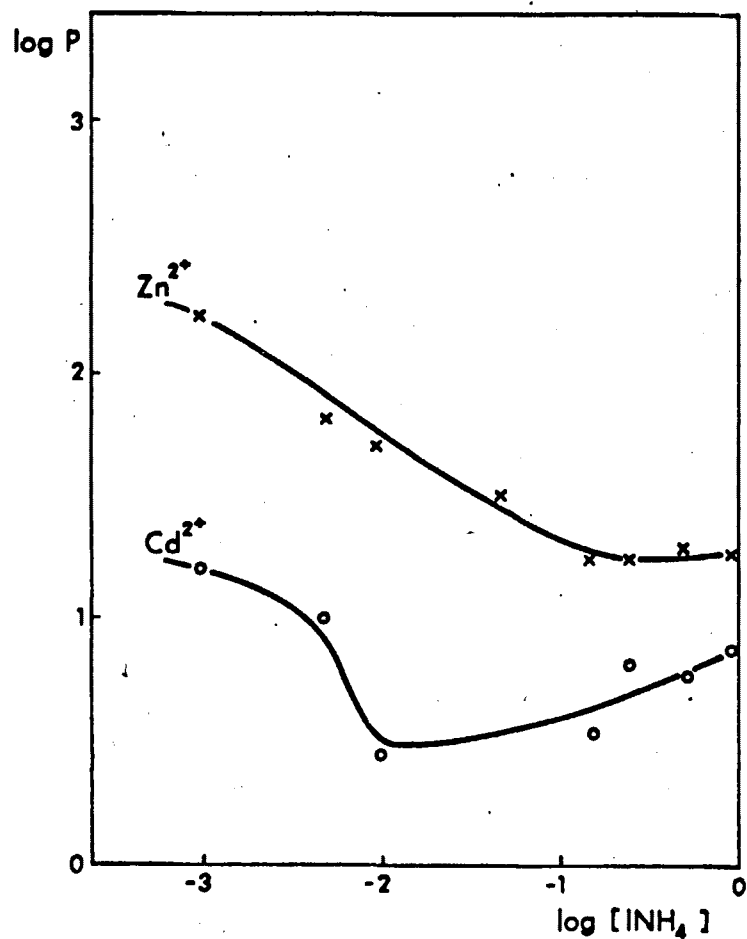
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
1,0 M	17,88	7,04	40,80	1,20	46,82
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	18,56	5,55	12,26	1,20	46,81
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	16,33	6,18	7,87	1,20	59,17
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	16,33	3,46	15,22	1,20	91,56
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	30,43	3,12	15,22	22,25	194,50
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	49,41	2,73	54,18	92,14	436,86
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	64,01	9,86	71,35	108,13	501,50
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	176,55	15,98	98,36	148,59	537,55

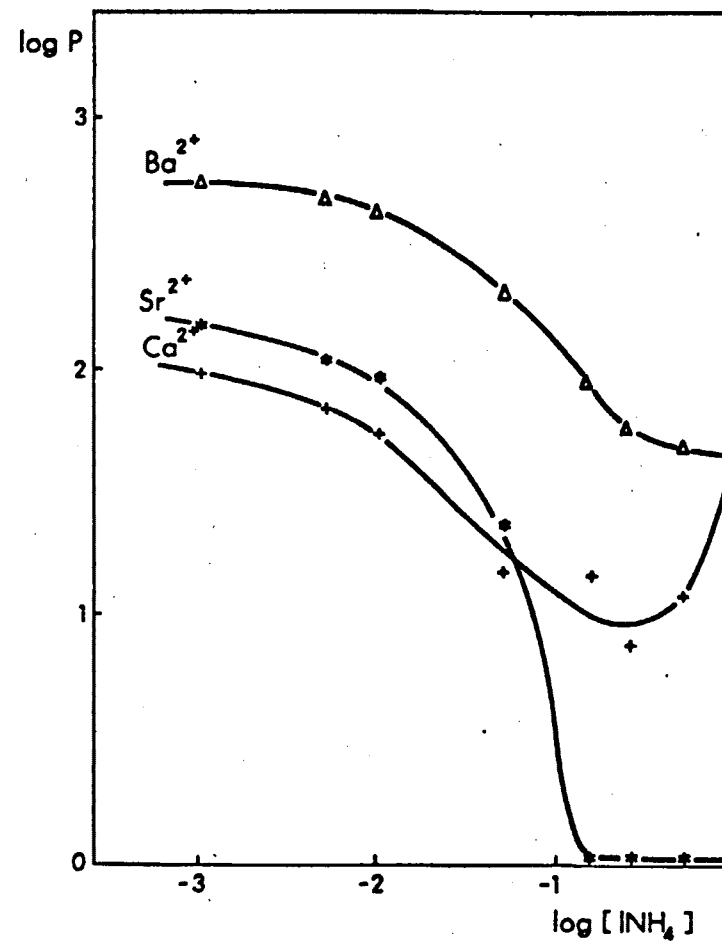
Los resultados expuestos en la Tabla XVII se encuentran representados en la Figura 18.

III.5.3.1) Discusión de los resultados obtenidos.

En la Figura 18 hemos representado los resultados de las experiencias realizadas, sobre la variación de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre molibdato de circonio, en función de la con



(a)



(b)

FIG. 18. Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución: a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+}
b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

centración de INH_4 en disolución.

Se puede apreciar en dicha gráfica que se sigue manteniendo la secuencia obtenida en los apartados anteriores. Para el caso del Zn^{2+} y Cd^{2+} , hay una disminución de la fijación para elevadas concentraciones de INH_4 en solución, bien por la formación de complejos y o durados, o bien por aumento de la concentración del catión antagonista, el ión NH_4^+ en nuestro caso.

Con respecto al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} podemos decir que hay una disminución de los coeficientes de reparto, para grandes concentraciones de INH_4 en solución, aumentando a medida que disminuye ésta, observándose una inversión para el Ca^{2+} y Sr^{2+} para $1,0\text{M} < [\text{INH}_4]_s < 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$

III.5.3.2) Cálculo de algunos factores de separación.

En este apartado calculamos algunos factores de separación de estos cationes, en zonas en las que podemos predecir teóricamente su separación, para ello construimos la siguiente Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución.

$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ca}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
1,0 M	39,02	1,15	34,00	2,54
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	49,31	7,52	6,56	2, 4
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	8,74	12,78	1,46	9,75
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	2,91	5,46	1,51	11,05

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en la Tabla XVIII, podemos predecir teóricamente la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración de INH_4 $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$, la de $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ para una concentración $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, la de $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración 1,0M y la de $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$ para una concentración $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

III.5.4) Corrección de los coeficientes de reparto
mediante la teoría de Debye-Hückel-Brönsted

Como ya expusimos en la parte teórica de esta Memoria, la medida de la pendiente de la recta $\log P_M = f(\log [\text{NH}_4^+]_s)$, nos indica si el intercambio iónico tiene lugar correctamente en una proporción del 100%, o si existen fenómenos colaterales que lo desvian del comportamiento ideal.

Efectivamente, si consideramos que el intercambio tiene lugar según las previsiones teóricas, la pendiente de la recta antes mencionada debe ser (-2) y si no se obtiene esta pendiente puede ocurrir que otros fenómenos como los debidos a la influencia de la fuerza iónica principalmente, se superpongan al proceso de intercambio alterando en consecuencia los valores de los coeficientes de reparto. Así según expusimos en el apartado II.1.1) de esta Memoria, el coeficiente de reparto experimental, se convierte en el teórico o corregido, según la ley de Debye-Hückel-Brönsted, multiplicando por la relación $\gamma_{\text{NH}_4(s)}^2 / \gamma_{M^{2+}(s)}$, siendo M^{2+} cualquiera de los cinco cationes estudiados: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

Hemos corregido los valores de los coeficientes de reparto de algunos de los cationes empleados en

nuestro trabajo experimental, cuando el medio empleado ha sido un medio simple y en ausencia de disolventes orgánicos, para no complicar extremadamente el cálculo de los factores de actividad.

En la tabla XIX exponemos estos valores y en las Figuras 19 y 20 hemos representado los coeficientes de reparto corregidos según la teoría de Debye-Hückel y de Debye-Hückel-Brönsted.

III.5.4.1) Discusión e interpretación de los resultados obtenidos.

Como era de esperar y según hemos señalado repetidas veces a lo largo de la presente Memoria, la fijación de los cationes estudiados sobre molibdato de circonio, no responde únicamente a un proceso de intercambio iónico, sino que deben intervenir otros fenómenos, principalmente el de adsorción, muy frecuente en sólidos de gran superficie específica, como es posiblemente el caso de molibdato de circonio obtenido por nosotros.

En efecto, a pesar de haber corregido los coeficientes de reparto, para tener en cuenta la influencia debida a la concentración salina del medio (fuerza ióni-

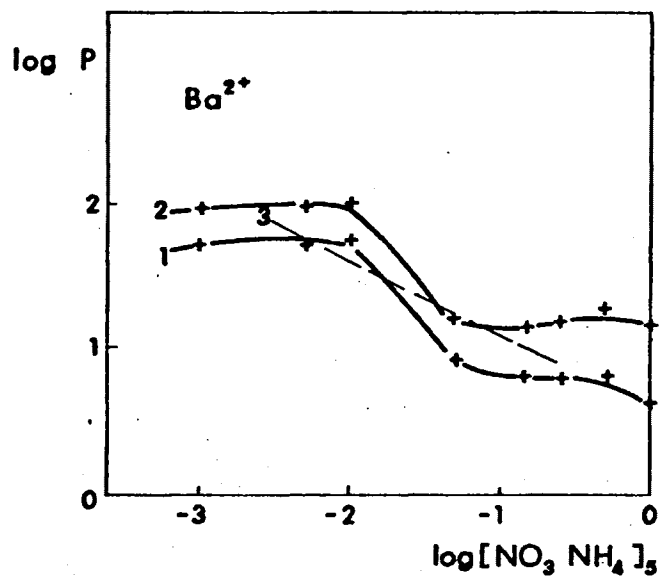
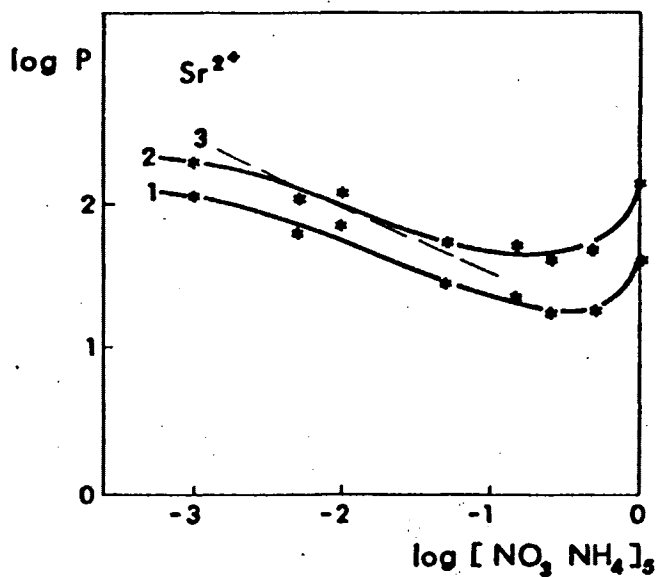
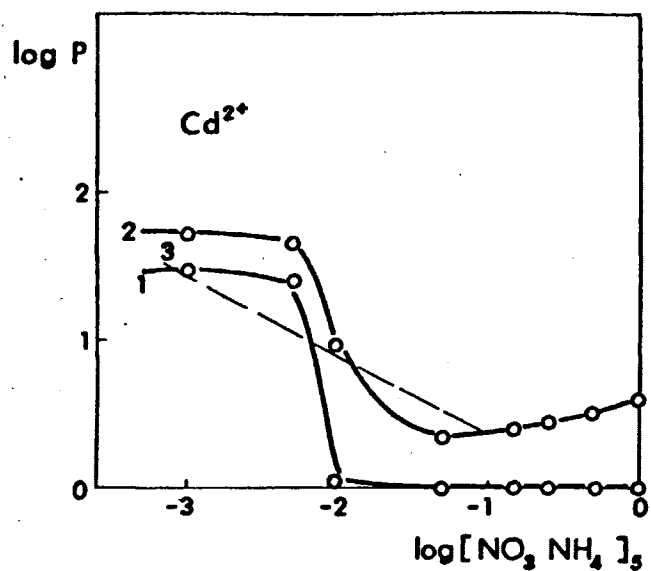
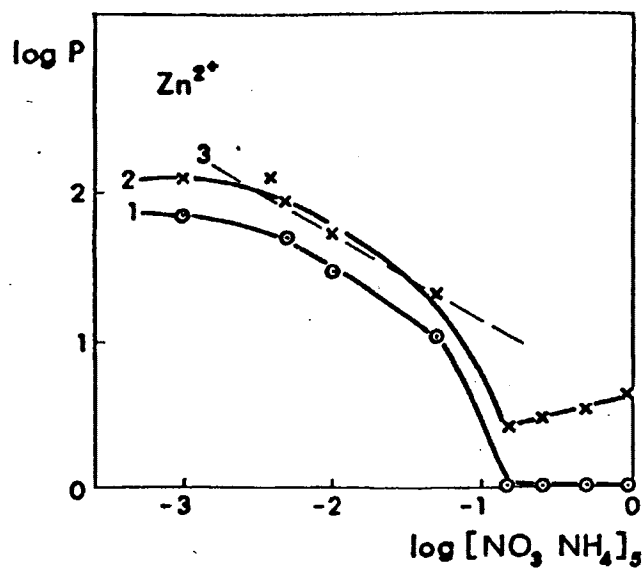


Fig. 19.- Corrección mediante la teoría de Debye-Hückel-Brönsted de algunos coeficientes de reparto en función de la $[\text{NO}_3 \text{NH}_4]_s$, 1) curva experimental, 2) curva corregida, 3) curva teórica.

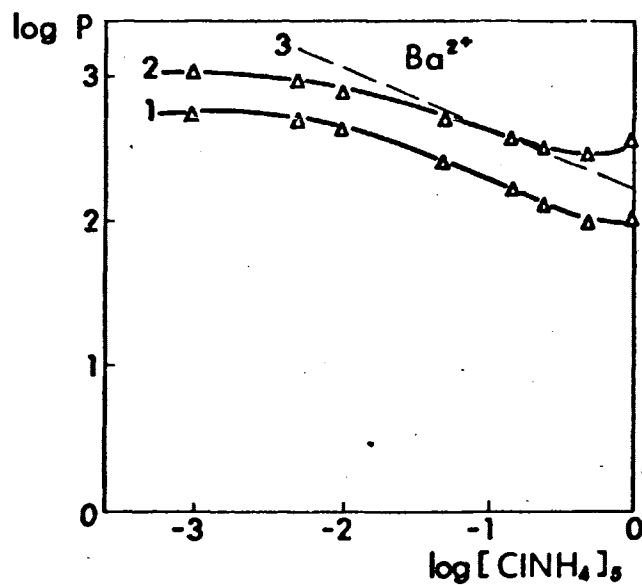
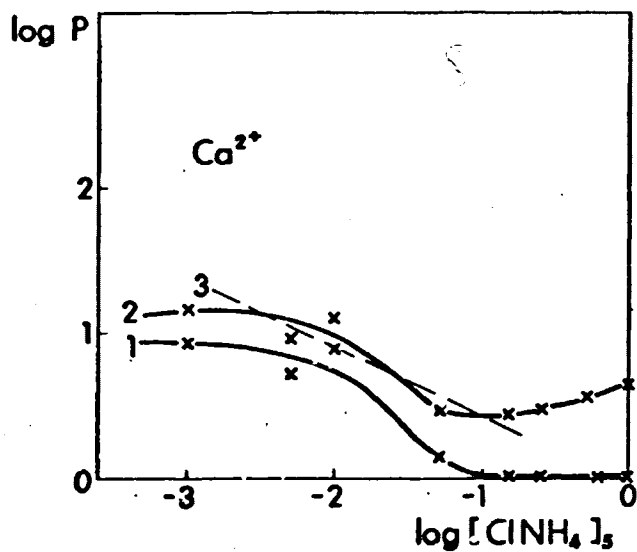
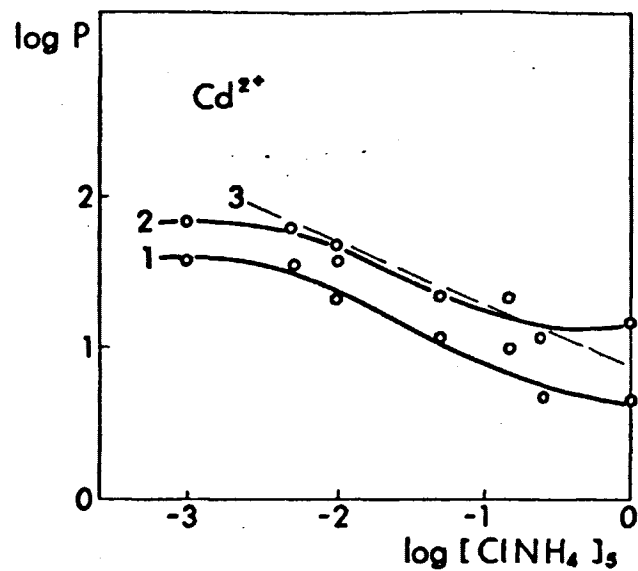
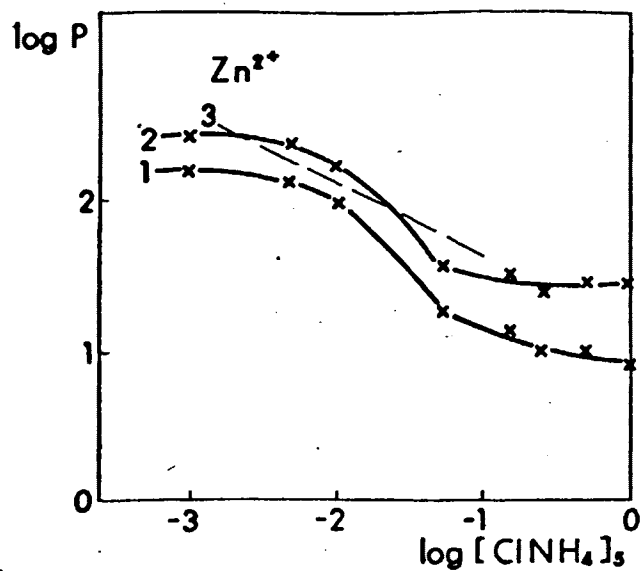


Fig. 20.- Corrección mediante la teoría de Deluye - Hückel - Brönsted de algunos coeficientes de reparto, en función de la $[\text{ClNH}_4]_s$, 1) curva experimental, 2) curva corregida y 3) curva teórica.

TABLA XIX

Corrección de los coeficientes de reparto mediante la teoría de
Debye - Hückel - Brönsted

$[NO_3 NH_4]_s$	μ	$-\log \gamma_{NH_4^+}$	$-\log \gamma_{M^{2+}}$	$p_{Zn^{2+}}^{exp.}$	$p_{Zn^{2+}}^{corr.}$	$p_{Cd^{2+}}^{exp.}$	$p_{Cd^{2+}}^{corr.}$	$p_{Sr^{2+}}^{exp.}$	$p_{Sr^{2+}}^{corr.}$	$p_{Ba^{2+}}^{corr.}$	$p_{Ba^{2+}}^{corr.}$
1, 0M	1,10	0,23	1,01	1,20	4,30	1,20	4,30	41,00	144,54	1044,00	3715,34
$5,0 \cdot 10^{-1}M$	0,60	0,20	0,86	1,20	3,44	1,20	3,44	17,24	51,28	1666,00	4786,30
$2,5 \cdot 10^{-1}M$	0,35	0,18	0,75	1,20	2,94	1,20	2,94	17,40	42,66	1408,62	3388,44
$1,5 \cdot 10^{-1}M$	0,25	0,16	0,67	1,20	2,67	1,20	2,67	23,00	51,28	1666,00	3715,35
$5,0 \cdot 10^{-2}M$	0,15	0,14	0,57	10,98	21,13	1,20	2,32	27,88	53,70	1044,00	2041,74
$1,0 \cdot 10^{-2}M$	0,11	0,13	0,51	28,56	51,50	5,34	9,61	67,76	120,23	996,14	1778,28
$5,0 \cdot 10^{-3}M$	0,11	0,13	0,50	49,34	87,96	25,40	45,32	60,54	107,15	1366,00	2398,83
$1,0 \cdot 10^{-3}M$	0,10	0,12	0,49	70,42	123,76	30,56	53,97	116,06	116,06	1340,20	2344,23
$[ClNH_4]_s$	μ	$-\log \gamma_{NH_4^+}$	$-\log \gamma_{M^{2+}}$	$p_{Zn^{2+}}^{exp.}$	$p_{Zn^{2+}}^{corr.}$	$p_{Cd^{2+}}^{exp.}$	$p_{Cd^{2+}}^{corr.}$	$p_{Ca^{2+}}^{exp.}$	$p_{Ca^{2+}}^{corr.}$	$p_{Ba^{2+}}^{exp.}$	$p_{Ba^{2+}}^{corr.}$
1, 0M	1,10	0,23	1,01	8,00	28,18	4,08	14,94	1,20	4,26	110,75	389,04
$5,0 \cdot 10^{-1}M$	0,60	0,20	0,86	10,00	28,84	13,66	38,90	1,20	3,47	99,69	288,40
$2,5 \cdot 10^{-1}M$	0,35	0,18	0,75	10,00	24,55	4,55	11,22	1,20	2,95	139,65	338,84
$1,5 \cdot 10^{-1}M$	0,25	0,16	0,67	14,00	31,62	9,86	21,88	1,20	2,69	179,61	398,11
$5,0 \cdot 10^{-2}M$	0,15	0,14	0,57	18,00	34,67	11,40	22,39	1,45	2,82	268,76	524,81
$1,0 \cdot 10^{-2}M$	0,11	0,13	0,51	98,00	173,78	21,48	38,02	7,19	12,88	445,33	794,32
$5,0 \cdot 10^{-3}M$	0,11	0,13	0,50	136,00	239,88	35,28	63,09	5,02	8,91	509,16	912,01
$1,0 \cdot 10^{-3}M$	0,10	0,12	0,49	166,00	281,83	39,22	69,18	8,51	15,13	596,71	1047,13

ca), las pendientes de las rectas: $\log P_M = f \log \sqrt{NH_4^+}/s$, no resultan ser (-2) en la mayor parte de los casos estudiados, pudiendo apreciarse que tanto la adsorción como la fuerza iónica pueden considerarse como responsables de las desviaciones del comportamiento ideal observado.

III.6) Estudio experimental de la fijacion de Zn^{2+} ,
 Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en
medios semiacuosos yodurados a pH tamponado.

En este apartado se exponen las experiencias realizadas sobre los equilibrios de fijación de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en medios yodurados hidroorgánicos sobre molibdato de circonio, obtenido por precipitación en disolución homogénea y transformado en $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ por intercambio con una sal amónica.

Hemos encontrado pocos trabajos en la bibliografía relativos al empleo de disolventes no acuosos en intercambio iónico, sobre matrices cambiadoras inorgánicas. Sin embargo, el estudio de estos medios amplía mucho las posibilidades de utilización de estos cambiadores, como se ha podido probar en el campo de los cambiadores de naturaleza orgánica (resinas).

Al cambiar de medio, variando la constante dieléctrica así como las propiedades ácido-básicas del disolvente, no sólo se alteran las constantes de equilibrio, sino que incluso se produce la aparición de nuevas especies químicas o dejan de existir otras especies presentes en medios acuosos. Por otra parte, el número de disolventes que se puede utilizar es muy elevado, si se tienen en cuenta los disolventes puros a temperatura ordinaria, los disolventes puros a alta temperatura, así como las distintas mezclas de disolventes a baja, normal y alta temperatura. Por lo tanto el número de disolven-

tes se puede multiplicar casi por infinito, así como las posibilidades de su empleo.

En nuestro caso vamos a utilizar mezclas de agua-alcoholes (metanol, etanol, propanol-1, propanol-2) y agua-acetona, en el estudio del intercambio de los ca tiones mencionados sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$.

De una manera similar a como hemos venido haciendo en experiencias anteriores, es decir utilizando el método estático, hemos estudiado los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en medios semiacuosos variando la proporción de disolvente orgánico de 20% a 60%. Para ello hemos empleado las siguientes disoluciones:

<u>SOLUCION 1</u>	<u>SOLUCION 2</u>
5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M	5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón	20 ml de tampón
AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)	AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)
12,50 ml de INH_4 2,0M	6,25 ml de INH_4 2,0M
V ml de disolvente	V ml de disolvente
H_2O c.s.p. 50 ml	H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 3

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
7,50 ml de INH_4 1,0M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 4

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
5,00 ml de INH_4 1,0M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 5

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
5,00 ml de INH_4 0,5M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 6

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
5,00 ml de INH_4 0,1M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 7

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
2,50 ml de INH_4 0,1M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION 8

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0,01 M
20 ml de tampón
AcOH/AcO⁻ 0,1M (pH = 4,5)
0,50 ml de INH_4 0,1M
V ml de disolvente
 H_2O c.s.p. 50 ml

En donde X representa cada uno de los cinco cationes estudiados: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} y V el volumen de disolvente orgánico necesario para obtener el tanto por ciento que se desee. Hemos preparado estas disoluciones en matraces aforados y contrastados de 50 ml poniendo el contenido en contacto con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, en matraces erlenmeyers con tapón esmerilado y resorte especial para mantenerlos perfectamente cerrados. Hemos agitado los matraces durante una hora, dejándolos en reposo toda una noche, hasta decantación completa. De cada uno de ellos hemos tomado tres muestras de 10 ml de líquido sobrenadante, en equilibrio con la fase sólida, valorándose después complexométricamente empleando negro de eriocromo T como indicador.

III.6.1) Estudio del sistema Metanol- H_2O - INH_4 .

El alcohol metílico, considerado como un disolvente disociante y por tanto análogo al agua, con propiedades ácido-básicas además muy parecidas, tiene una constante dieléctrica de 32,3. Según la Figura 4 en la que se estudian las variaciones de las constantes dieléctricas de las distintas mezclas que pueden formarse con el agua, vemos que las constantes dieléctricas de las mezclas agua-metanol al 20, 40 y 60% son 71,0, 61,2 y 41,5

respectivamente.

Como puede comprenderse la influencia que ejercen tales medios sobre los equilibrios de disociación, que dan lugar a especies cargadas positivamente y cargadas negativamente, se hará en el sentido de disminuir la constante de disociación con el aumento del tanto por ciento de disolvente de más baja constante dieléctrica, en nuestro caso el metanol.

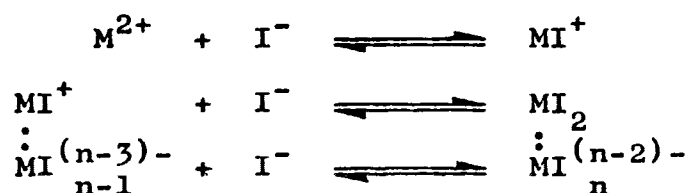
Los equilibrios de intercambio que hemos de estudiar son del tipo



siendo M^{2+} el catión bivalente considerado y los subíndices (s) y (c) las fases solución y cambiador respectivamente. Ahora bien, estos equilibrios son modificados a lo largo de nuestras experiencias por tres factores, que controlamos sin dificultad y que son: concentración de ión amonio en disolución, concentración de ión yoduro y concentración de metanol.

El aumento de NH_4^+ en disolución tiende a retrogradar el equilibrio anterior, disminuyendo en consecuencia el coeficiente de reparto del ión bivalente.

El aumento de I^- en disolución puede también retrogradar el equilibrio de intercambio, disminuyendo el coeficiente de reparto del ión bivalente, si dicho ión es susceptible de formar complejos yodurados, puesto que al equilibrio de intercambio anterior se le superponen estos otros



donde las especies MI^+ , MI_2 y $MI_n^{(n-2)-}$ están excluidas totalmente de la matriz cambiadora de cationes.

Además estos equilibrios están favorecidos por el hecho de que la constante dieléctrica del medio disminuye con el aumento del tanto por ciento de disolvente orgánico.

Naturalmente todo esto es aplicable a los cationes que forman complejos con el ión yoduro, puesto que el comportamiento de los demás cationes, responderá a otros fenómenos que más tarde discutiremos debidamente.

En nuestro caso hemos estudiado experimentalmente los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio en forma amóni-

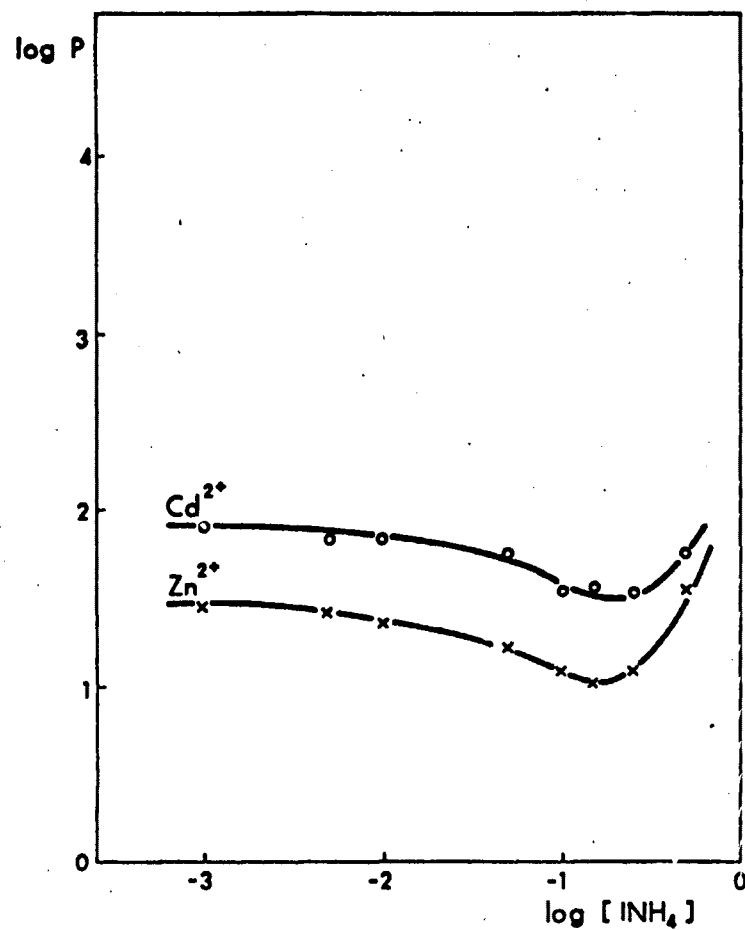
ca, en medio metanol-agua, con un porcentaje de disolvente orgánico de 20, 40 y 60%, obteniéndose los resultados que se encuentran en las Tablas XX, XXI y XXII.

TABLA XX

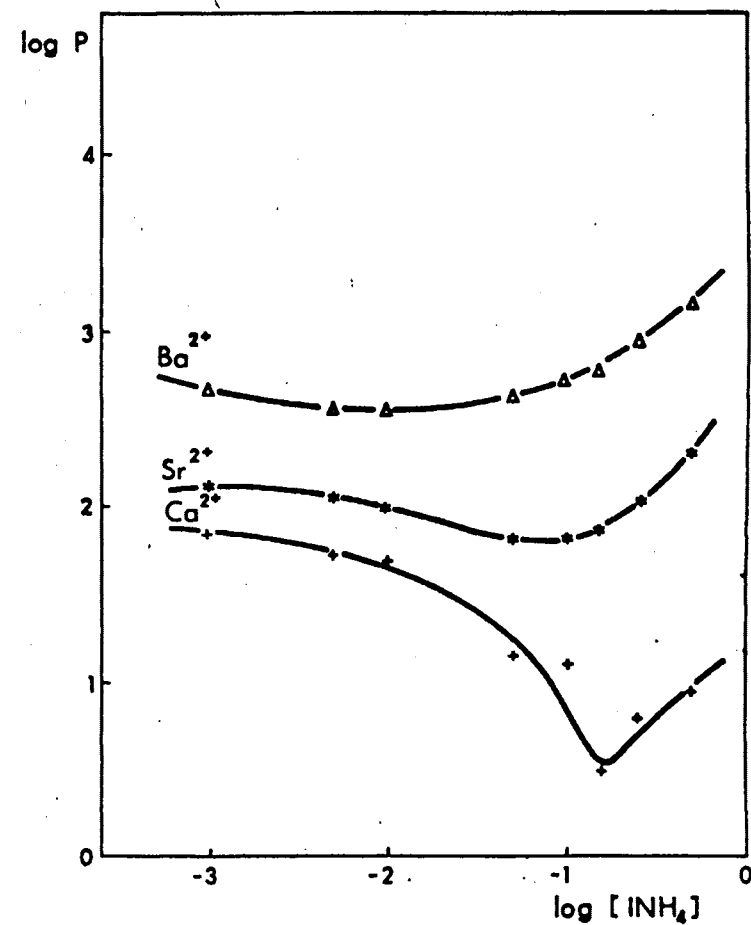
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, en medio INH - metanol (20%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	36,29	55,42	8,90	193,20	1414,62
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	12,09	33,90	6,06	105,74	891,20
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	10,53	36,12	3,08	71,92	594,40
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	12,09	35,28	12,74	64,60	509,28
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	16,68	33,36	14,12	63,52	409,20
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	22,96	55,42	48,42	97,86	357,86
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	26,50	67,72	52,56	114,04	367,42
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	28,08	83,88	68,74	129,86	462,00

Los resultados expuestos en la Tabla XX se encuentran representados en la Figura 21.



(a)



(b)

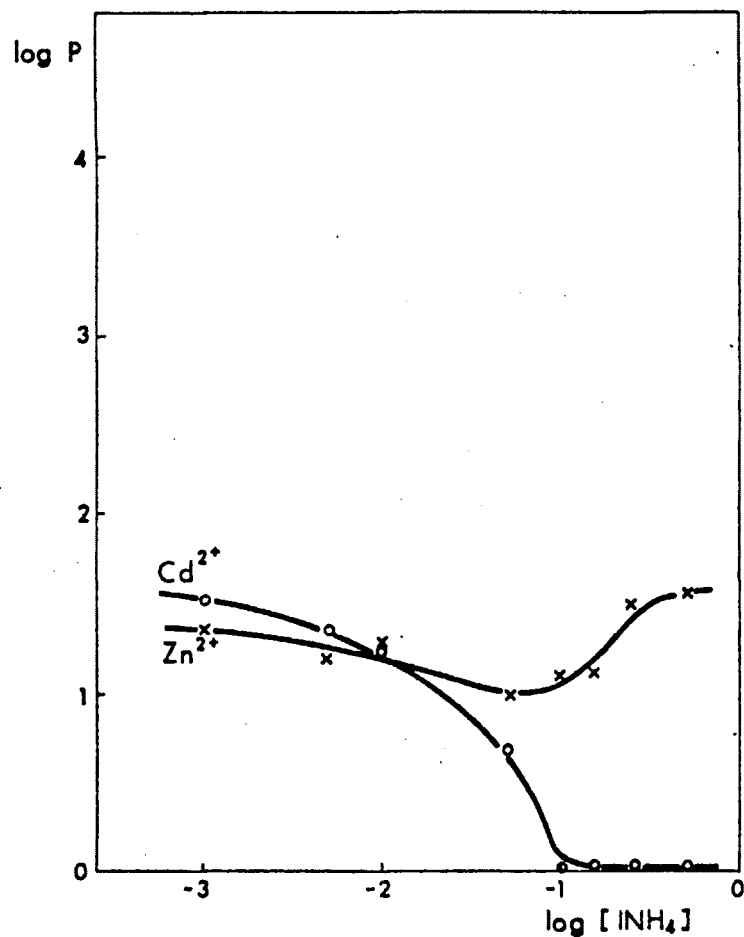
FIG. 21.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de metanol al 20% :
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXI

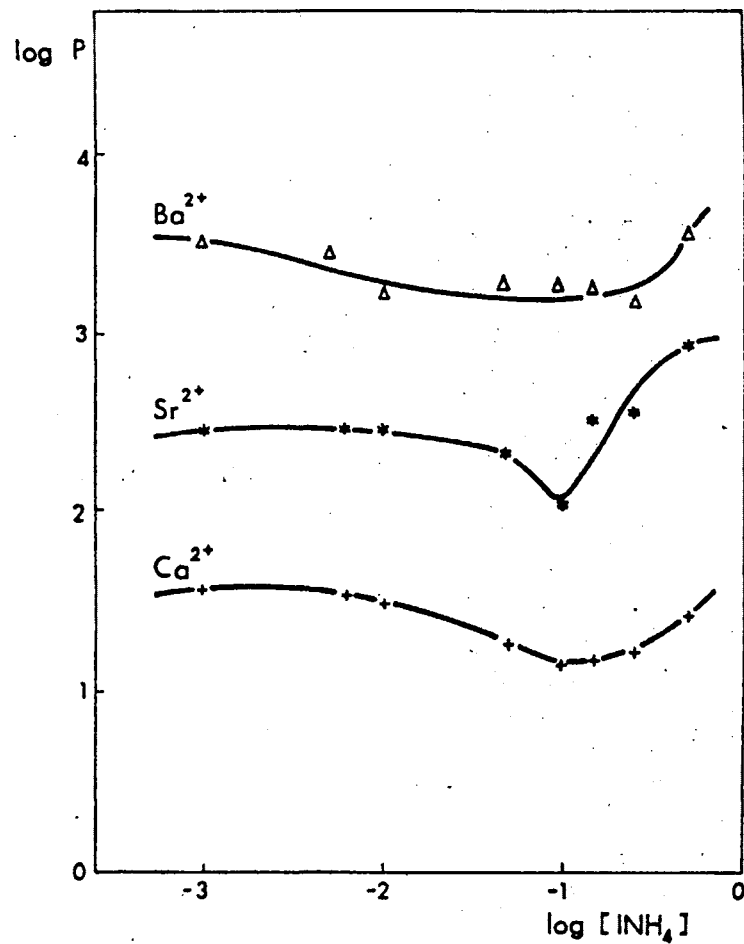
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 -metanol (40%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	36,12	1,20	25,90	851,02	3800,00
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	30,68	1,20	16,32	347,86	1741,74
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	13,44	1,20	15,64	324,16	1800,00
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	12,08	1,20	15,64	188,66	2022,22
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	9,86	4,70	18,64	201,54	1950,52
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	18,10	16,68	30,24	268,18	1618,18
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	15,74	22,22	34,48	283,56	2876,92
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	22,96	33,36	36,38	283,56	3371,42

Los resultados expuestos en la Tabla XXI se encuentran representados en la Figura 22.



(a)



(b)

FIG. 22.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de metanol al 40%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXII

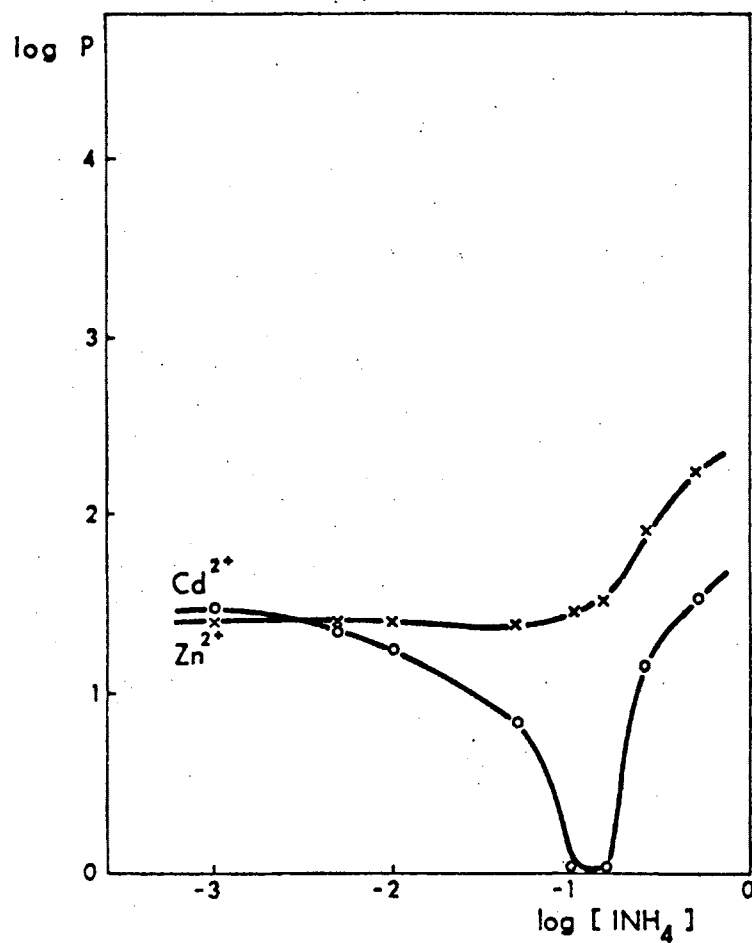
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - metanol (60%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	163,62	32,54	44,88	647,72	7207,40
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	79,32	13,66	31,80	520,26	4451,16
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	32,54	1,20	25,16	400,58	9800,00
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	28,30	1,20	30,24	311,16	19800,00
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	23,20	7,02	26,66	212,00	7207,40
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	23,96	16,68	27,66	229,16	7207,40
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	23,96	22,22	31,02	247,82	8495,64
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	23,96	28,30	34,48	279,06	9800,00

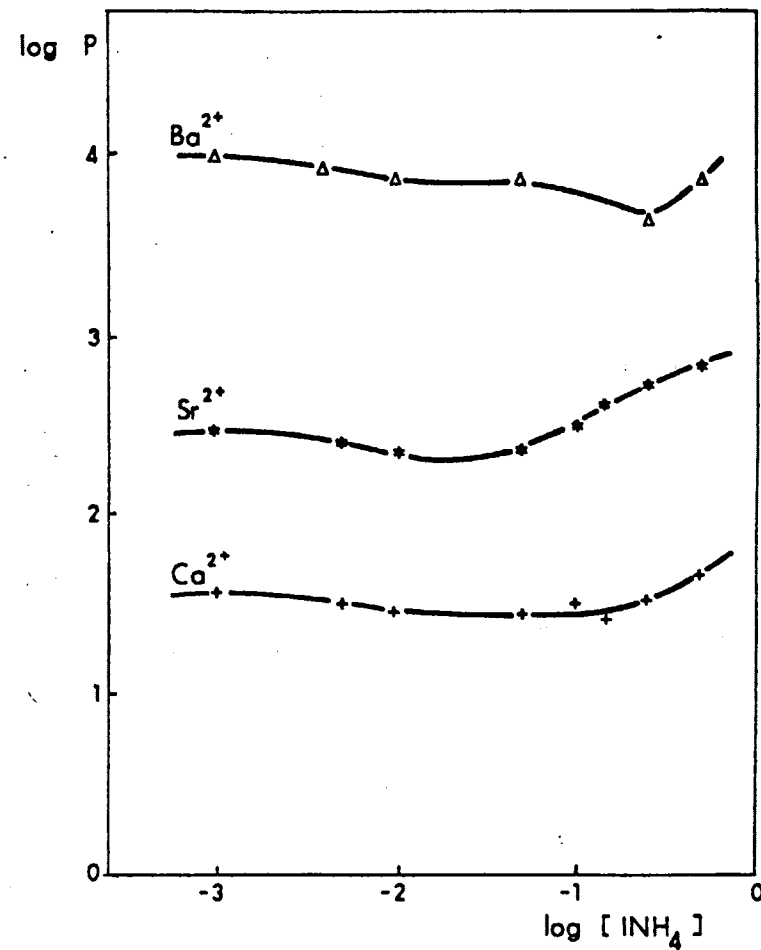
Los resultados expuestos en la Tabla XXII se encuentran representados en la Figura 23.

III.6.1.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En las Figuras 21,22 y 23 hemos representado los resultados obtenidos en nuestras experiencias, so



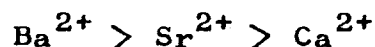
(a)



(b)

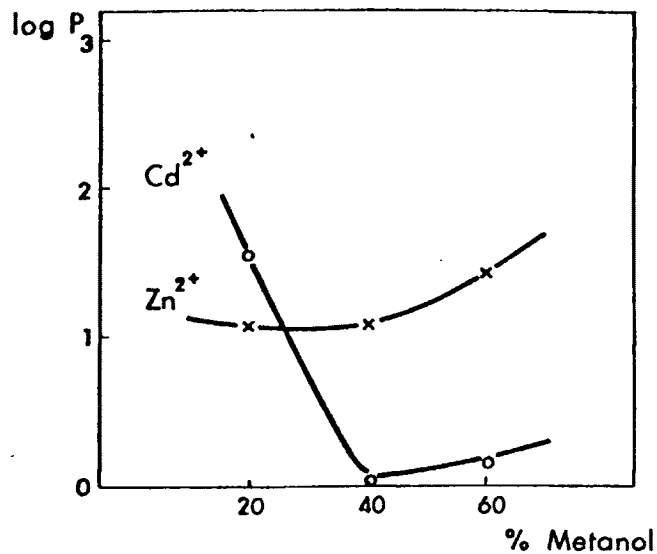
FIG. 23.-Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de metanol al 60%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

bre el intercambio iónico de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en medio INH_4 empleando mezclas de agua-metanol, que varían desde el 20 al 60% de disolvente orgánico, para modificar la constante dieléctrica del medio. En el caso del Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} puede observarse un aumento en los valores de los coeficientes de reparto al aumentar el tanto por ciento de disolvente orgánico, sobre todo en las zonas de elevada concentración de INH_4 ; la secuencia que se ha obtenido ha sido la misma que en anteriores experiencias, es decir:

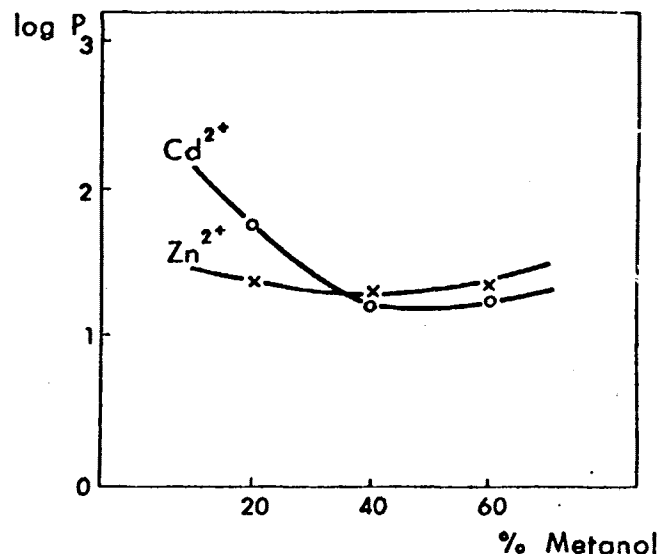


En cuanto al Zn^{2+} y al Cd^{2+} se aprecia una ligera disminución de los coeficientes de reparto al aumentar el tanto por ciento de disolvente orgánico, para concentraciones pequeñas de INH_4 en solución, en cambio se producen inversiones y descensos bruscos de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} en las zonas de elevadas concentraciones de INH_4 , al aumentar el tanto por ciento de disolvente orgánico.

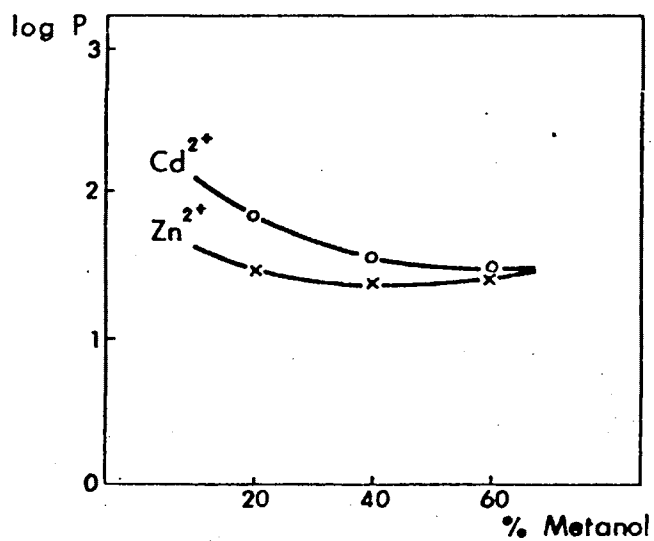
En las figuras 24 y 25 hemos representado los logaritmos de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del tanto por ciento de metanol, para unas concentraciones de INH_4 en solución que son: a) cien veces más elevadas, b) diez veces más ele



(a)

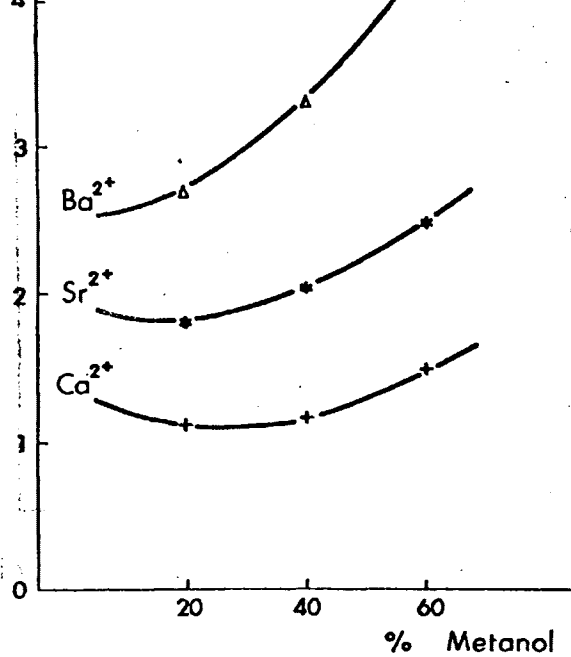


(b)

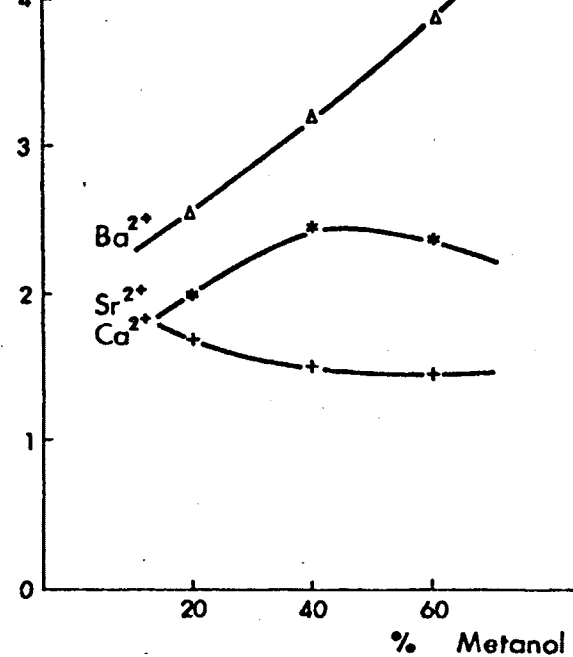


(c)

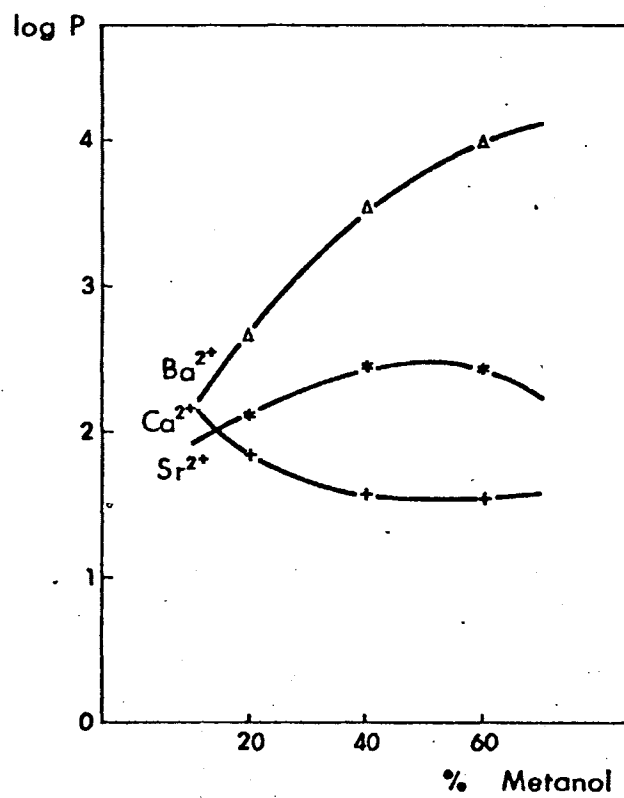
FIG. 24.- Variación de $\log P_M$ de Zn^{2+} y Cd^{2+} en función del % de metanol: a) INH_4 0,1 M ; b) INH_4 0,01 M ; c) INH_4 0,001 M



(a)



(b)



(c)

FIG. 25.- Variación de $\log P_M$ de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del % de metanol: a) INH_4 0,1M; b) INH_4 0,01M; c) INH_4 0,001M.

vadas y c) del mismo orden que las de los cationes que se están estudiando, con objeto de ver la influencia que una mayor concentración de especies complejantes, puede producir en el equilibrio de intercambio iónico.

En cuanto al Zn^{2+} y al Cd^{2+} , puede observarse que a medida que disminuye la concentración de INH_4 en disolución, los coeficientes de reparto de ambos cationes se hacen muy parecidos, con lo cual se dificulta su posible separación conjunta en microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. En el caso del Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , es posible teóricamente su separación, puesto que sus coeficientes de reparto difieren lo suficiente como para poder pensar en una elución simultánea de los mismos.

III.6.1.2) Cálculo de algunos factores de separación.

Hemos calculado, como en apartados anteriores, algunos factores de separación de los cationes estudiados, considerando únicamente las concentraciones de INH_4 más idóneas de las cuales se puede esperar "a priori" una posibilidad de separación. Los factores de separación se encuentran en la Tabla XXIII.

TABLA XXIII

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución y para diversos % de metanol.

% Metanol	$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
20	$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	7,32	158,95	27,71	1,53
	$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	8,26	192,99	23,35	3,43
40	$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	4,47	146,72	32,86	30,10
	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	10,72	129,30	12,06	10,66
60	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	63,63	654,76	10,29	25,58
	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	34,00	270,34	7,95	3,30

Según los resultados expuestos en la Tabla XXIII, se comprueba que la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, podría llevarse a cabo para una concentración de INH_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y a un 60% de metanol, al igual que la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$. La separación $\text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ podría realizarse para una concentración de INH_4 $5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y a un 40% de metanol y la separación $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$, para una concentración de INH_4 $5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y a un 40% de metanol.

III.6.2) Estudio del sistema Etanol - H₂O - INH₄.

Como en los apartados anteriores, hemos empleado un molibdato de circonio obtenido mediante una precipitación en disolución homogénea, en medio ácido y transformado en $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ por reacción de intercambio $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+$ agitando el producto con una disolución de NO_3NH_4 2M.

En estas experiencias hemos utilizado un alcohol de menor constante dieléctrica, con objeto de estudiar la influencia del número de átomos de carbono de los alcoholes en los equilibrios de intercambio, pues como ha podido comprobarse en el apartado anterior, hemos empleado metanol con una constante dieléctrica de 32,36, mientras que en ésta hemos empleado alcohol etílico de constante dieléctrica 25,0, por lo que la influencia de la constante dieléctrica global será un poco más profunda que en el caso anterior.

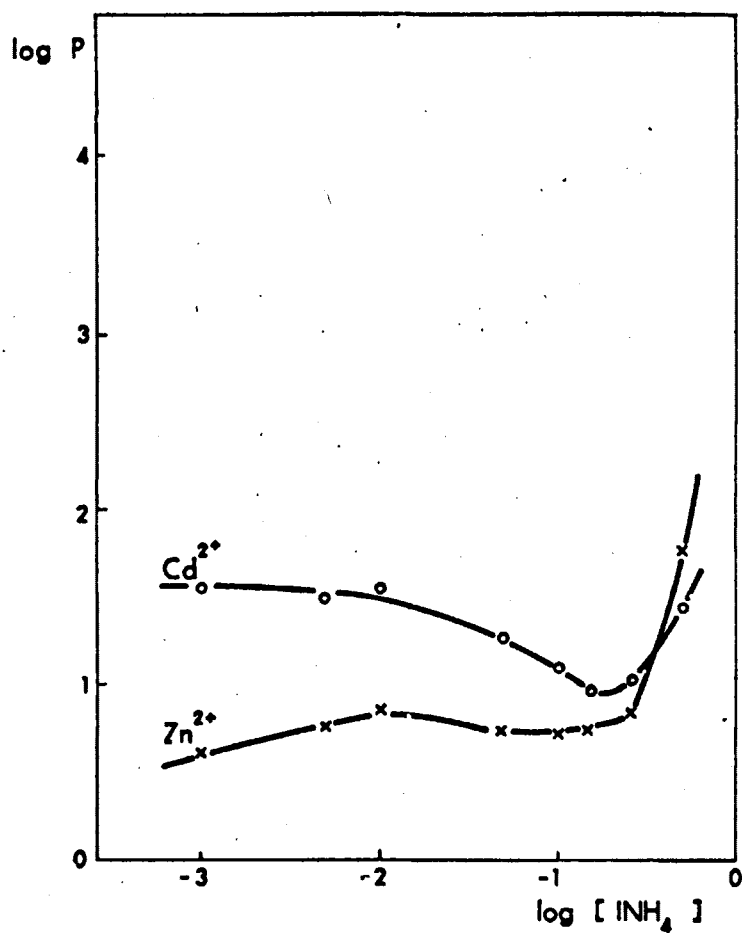
Estas experiencias han sido realizadas de forma semejante a la anterior, obteniéndose los resultados expuestos en las Tablas XXIV, XXV y XXVI.

TABLA XXIV

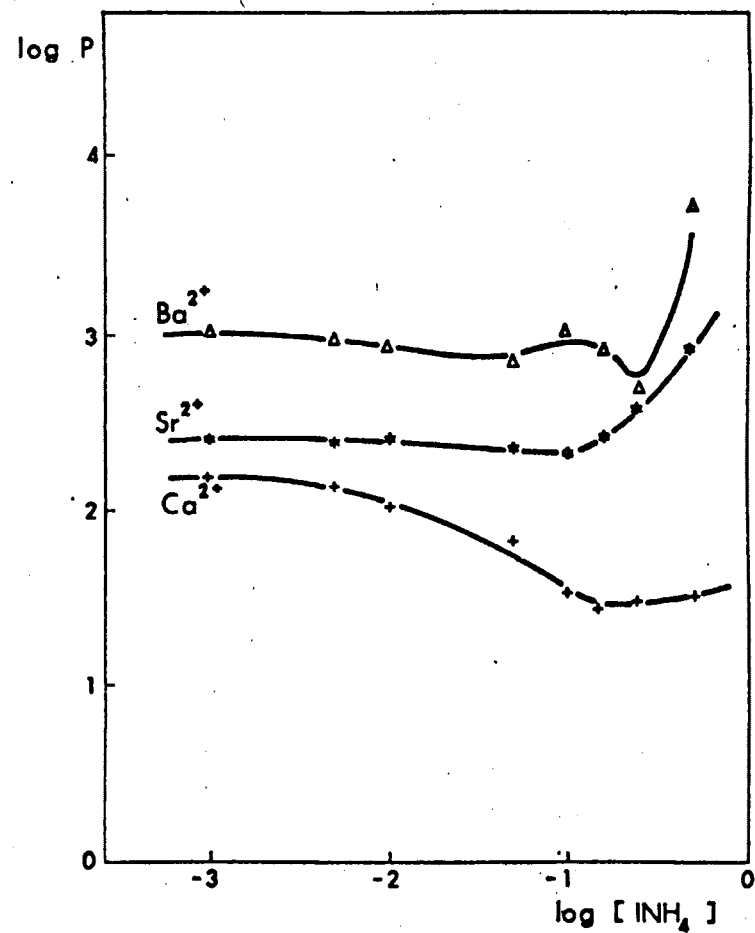
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - etanol (20%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	58,73	27,27	32,86	814,76	5860,60
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	7,04	10,53	30,24	378,64	438,96
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	5,55	9,21	27,92	265,00	875,26
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	5,31	12,36	34,48	209,54	1004,80
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	5,55	18,34	55,00	220,40	709,08
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	7,04	33,64	106,30	254,74	852,62
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	1,40	30,95	138,30	242,06	976,46
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	4,08	35,29	157,88	257,76	1082,04

Los resultados expuestos en la Tabla XXIV se encuentran representados en la Figura 26.



(a)



(b)

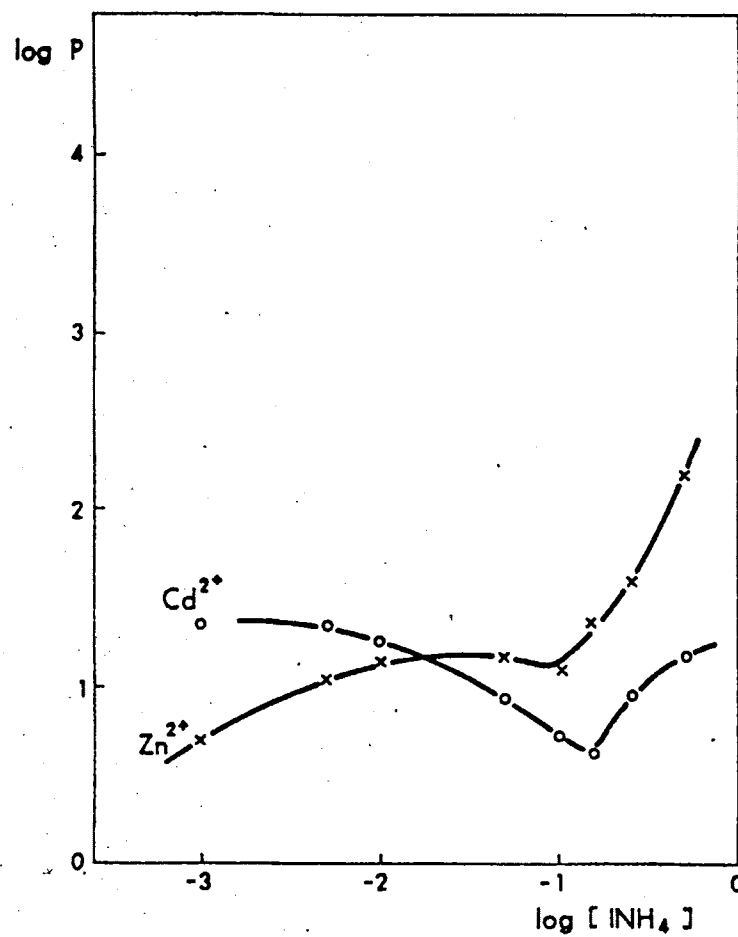
FIG. 26.-Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de etanol al 20%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXV

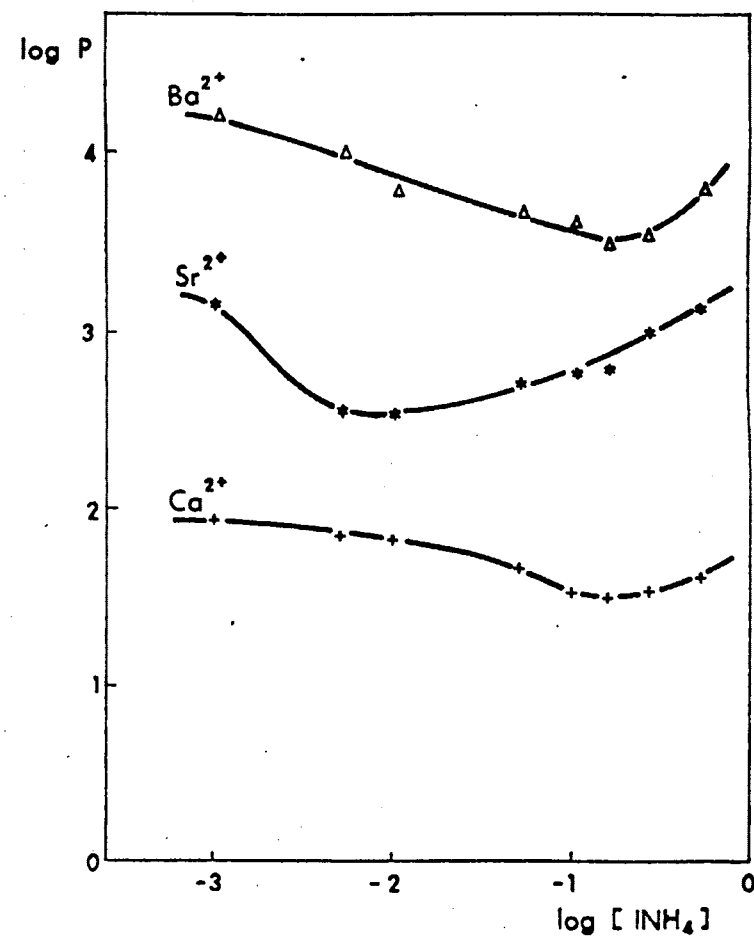
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - etanol (40%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	150,88	14,36	41,12	1434,92	6466,66
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	39,23	9,42	35,56	1146,41	3800,00
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	23,21	4,08	31,80	637,40	3436,36
$1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	13,18	5,32	34,48	624,00	4451,16
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	14,36	8,40	47,86	510,34	4800,00
$1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	12,59	18,34	66,30	347,87	6466,66
$5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	10,53	21,48	68,42	362,84	12300,00
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	4,92	23,21	86,10	1434,92	19800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XXV se encuentran representados en la Figura 27.



(a)



(b)

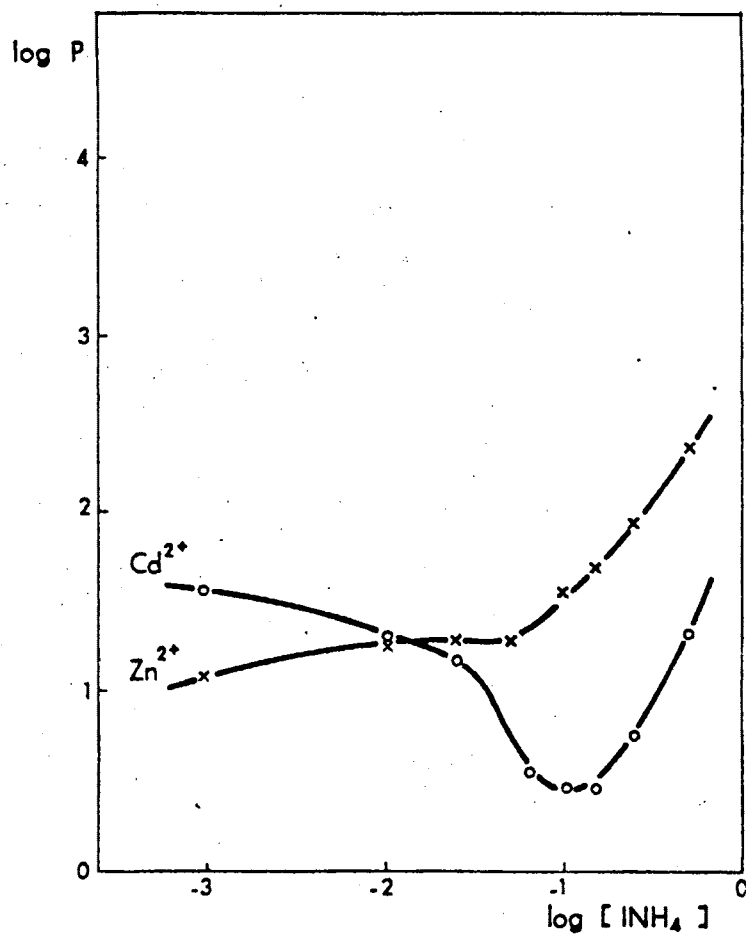
FIG. 27.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de etanol al 40%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXVI

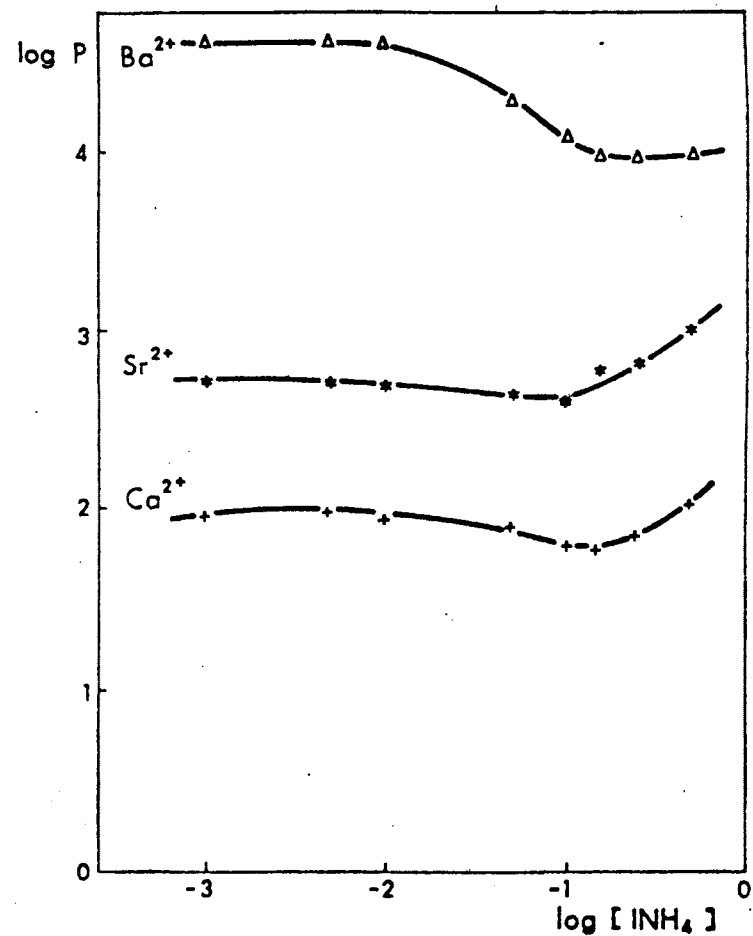
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - etanol (60%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	225,53	20,75	106,31	1040,96	9800,00
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	84,49	5,40	73,46	647,74	9800,00
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	50,00	2,84	61,54	592,31	9800,00
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	35,29	2,84	63,91	395,37	12300,00
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	19,06	3,46	79,45	437,77	19800,00
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	19,78	15,05	87,32	486,66	39800,00
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	18,34	19,06	95,65	495,94	39800,00
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	12,09	32,55	93,10	520,28	39800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XXVI se encuentran representados en la Figura 28.



(a)



(b)

FIG. 28.-Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de etanol al 60 % :
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} , b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

III.6.2.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En este apartado hemos estudiado la variación de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función de la concentración de INH_4 en disolución y diferentes tantos por ciento de etanol. Hemos empleado este disolvente, como antes hemos mencionado, para poder observar la influencia que produce una disminución de la constante dieléctrica en los equilibrios de intercambio iónico de los cationes estudiados.

Desde luego, se sabe que una disminución de la constante dieléctrica produce una mayor estabilización de los complejos que están unidos por fuerzas electrostáticas, por lo tanto en el caso del Cd^{2+} , que es el que mejor forma complejos yodurados, se produce una disminución de la afinidad al aumentar el tanto por ciento de disolvente, sobre todo en las zonas de elevadas concentraciones de INH_4 en disolución.

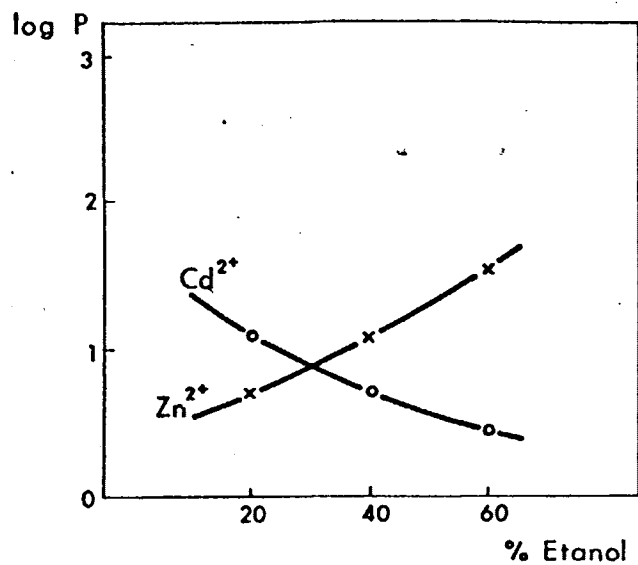
Según se observa en las Figuras 26, 27 y 28, puede comprobarse que un aumento del tanto por ciento de disolvente empleado, produce un incremento de la afinidad, por lo que el intercambio se ve favorecido, lo cual nos hace pensar que al producirse una estabiliza -

ción de los pares iónicos en el interior del cambiador, se favorece la entrada de los cationes. Este efecto afectaría al Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , y en el caso del Cd^{2+} es más fuerte el efecto de formación de complejos yoduros, produciéndose por lo tanto una disminución de sus coeficientes de reparto.

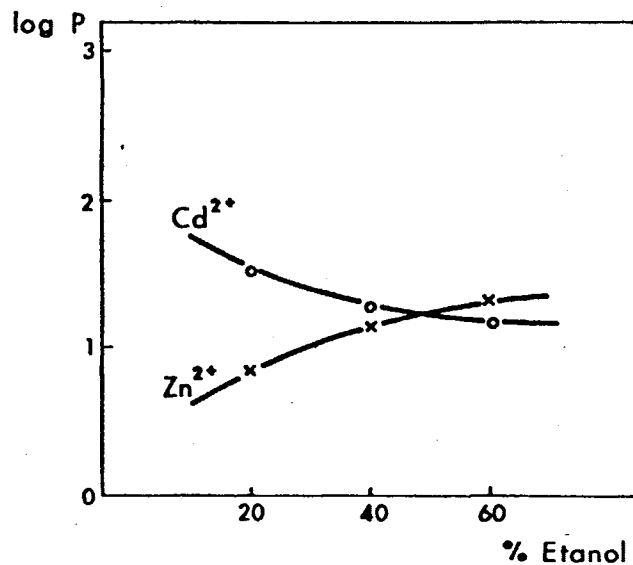
En las figuras 29 y 30 hemos representado los logaritmos de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados, en función del tanto por ciento de etanol, para tres concentraciones de INH_4 en disolución que son: a) cien veces superior a la concentración del catión que se utiliza, b) diez veces superior y c) igual a la concentración del catión estudiado. En el caso del Zn^{2+} y Cd^{2+} se observan inversiones para concentraciones de INH_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y $1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, mientras que el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} siguen la secuencia que se había obtenido en los apartados anteriores.

III.6.2.2) Cálculo de algunos factores de separación.

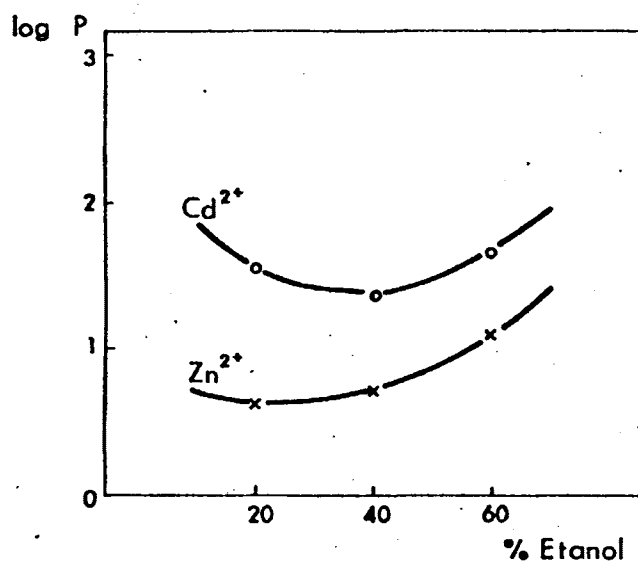
Hemos calculado como en apartados anteriores, algunos factores de separación de los cinco cationes estudiados, teniendo en cuenta sólo ciertas concentraciones de INH_4 en solución para las que teóricamente a la vista de las Figuras 26, 27 y 28 puede esperarse su sepa



(a)

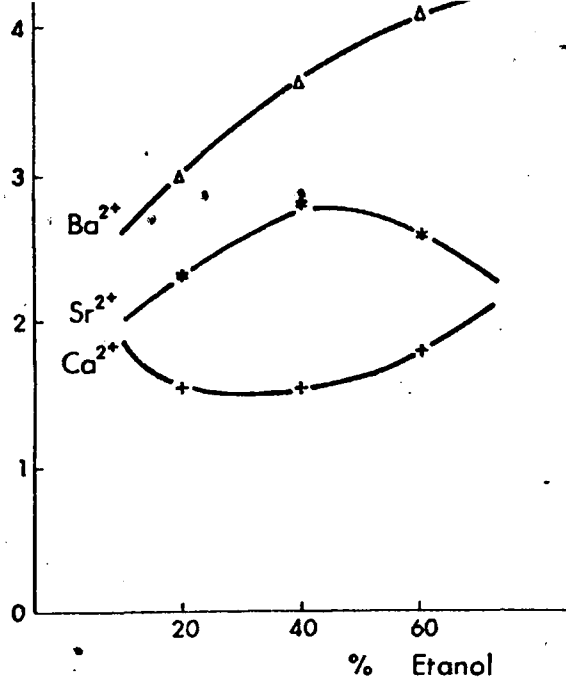


(b)

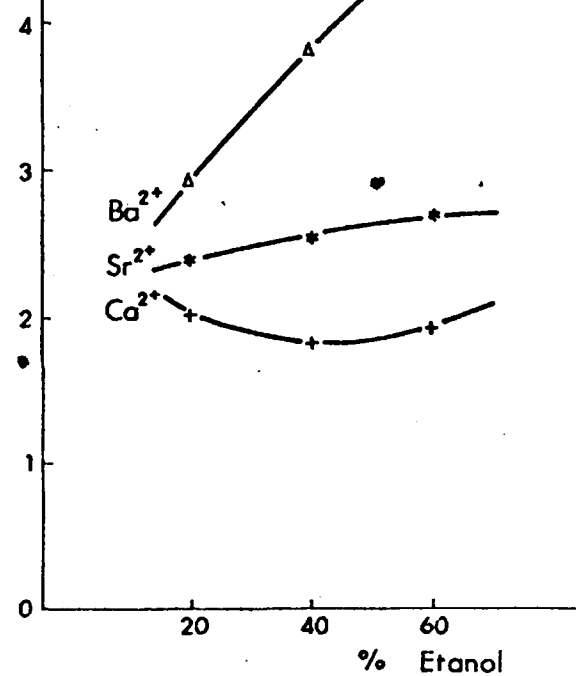


(c)

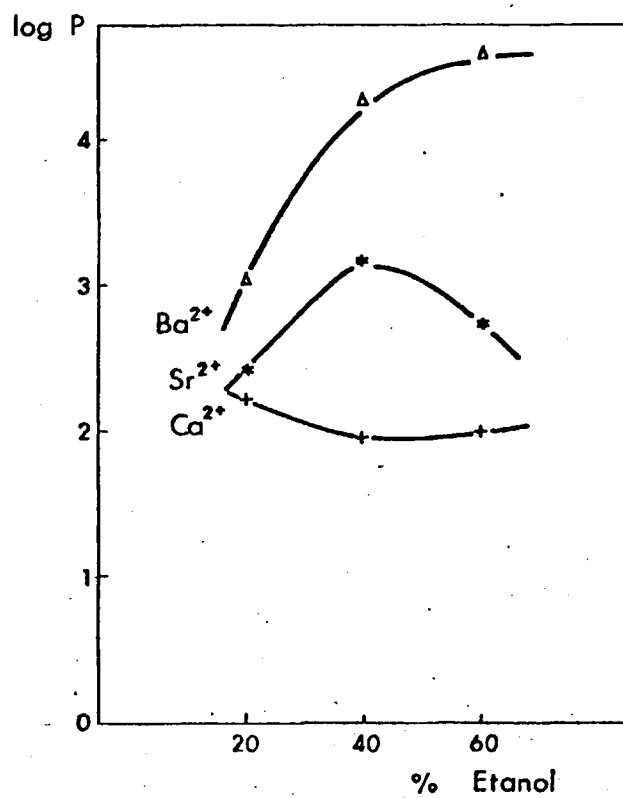
FIG. 29.- Variación de $\log P_M$ de Zn^{2+} y Cd^{2+} en función del % de etanol: a) INH_4 0.1 M ; b) INH_4 0.01 M ; c) INH_4 0.001 M .



(a)



(b)



(c)

FIG. 30.- Variación de $\log P_M$ de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del % de Etanol: a) INH_4 $0.1M$; b) INH_4 $0.01M$; c) INH_4 $0.001M$.

ración al utilizar posteriormente microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$.

Los factores de separación que hemos calculado se encuentran expuestos en la Tabla XXVII.

TABLA XXVII

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución y para diversos % de etanol.

% Etanol	$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
20	$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	7,19	178,53	24,79	2,75
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	4,20	6,85	1,63	8,64
40	$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	4,51	157,26	34,90	10,51
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	13,80	229,96	16,66	4,72
60	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	31,11	192,45	6,19	12,43
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	76,50	427,50	5,59	2,69

A la vista de los resultados expuestos en la Tabla XXVII podemos decir que teóricamente es posible llevar a cabo la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración de INH_4 en disolución de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y un 60% de

etanol. En estas mismas condiciones se separarían el Ba^{2+} del Ca^{2+} , pues es donde su factor de separación alcanza un valor máximo. La separación Sr^{2+} - Ca^{2+} podría realizarse para una concentración de INH_4 de $5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y un 40% de etanol y por último la separación Zn^{2+} - Cd^{2+} para una concentración de INH_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y un 60% de etanol.

III.6.3) Estudio del sistema Propanol-1, H_2O - INH_4 .

Continuando las experiencias sobre la influencia de los medios formados por mezclas de alcoholes-agua, en los equilibrios de intercambio iónico, empleando $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ como matriz cambiadora, estudiamos a continuación el empleo de un alcohol con mayor número de átomos de carbono que los que hemos utilizado hasta ahora: propanol-1 con una constante dieléctrica de 20,8. Para las mezclas que hemos empleado (20, 40 y 60 %) de propanol-1, los valores de las constantes dieléctricas son: 66,5, 51,7 y 26,8 respectivamente.

El propanol-1 es un disolvente disociante aunque hay que tener en cuenta que la formación de pares iónicos será más fácil cuanto menor sea la constante dieléctrica. Es también muy importante el papel que desempeña la solvatación de los iones, que influirá mucho en los

equilibrios de intercambio iónico al variar el radio de los cationes estudiados.

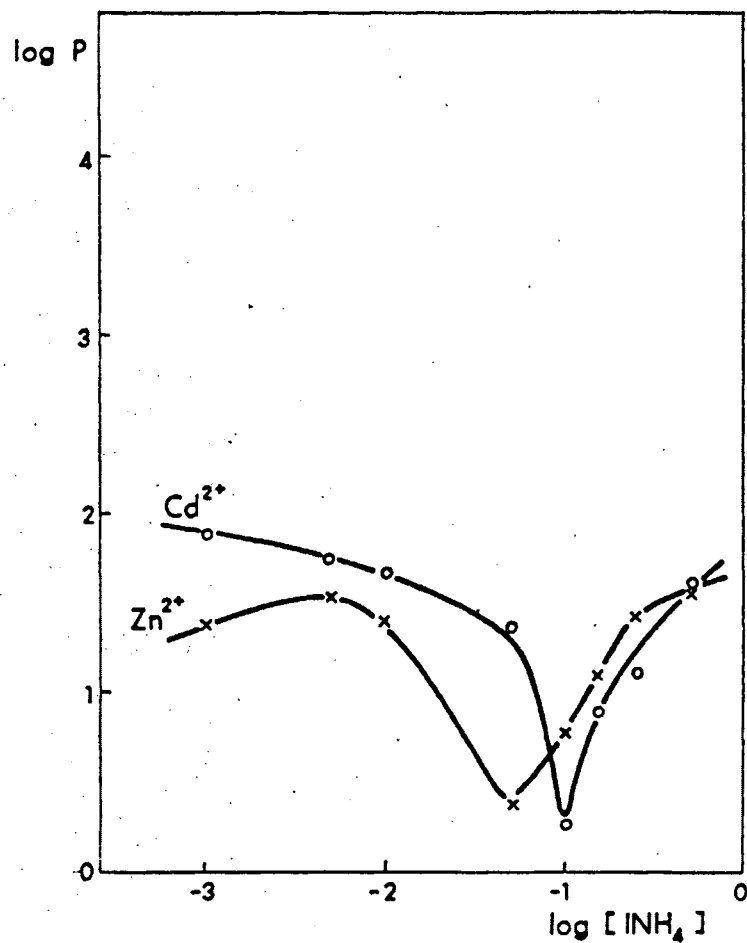
En este caso hemos medido experimentalmente los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio en forma amónica, en medio propanol-1- H_2O - INH_4 a distintos porcentajes de disolvente orgánico (20, 40 y 60 %) obteniéndose los resultados expuestos en las Tablas XXVIII, XXIX y XXX.

TABLA XXVIII

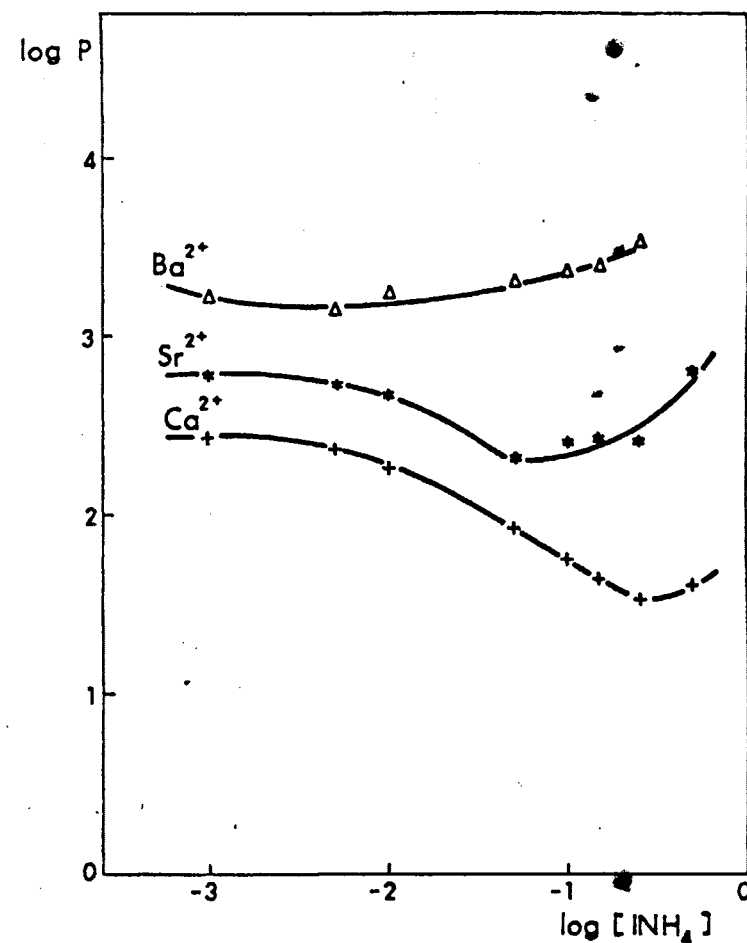
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $MoZr(NH_4^+)$ en medio INH_4 - propanol-1 (20%) a $pH = 4,5$ (tamponado).

$[INH_4]_s$	$P_{Zn^{2+}}$	$P_{Cd^{2+}}$	$P_{Ca^{2+}}$	$P_{Sr^{2+}}$	$P_{Ba^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1}M$	37,25	38,09	39,16	614,23	3162,28
$2,5 \cdot 10^{-1}M$	26,50	12,76	32,87	400,58	3371,43
$1,5 \cdot 10^{-1}M$	12,09	7,68	42,85	400,58	2431,58
$1,0 \cdot 10^{-1}M$	5,88	1,40	57,25	388,57	2300,00
$5,0 \cdot 10^{-2}M$	7,68	23,21	84,91	320,20	1950,54
$1,0 \cdot 10^{-2}M$	23,96	46,91	177,77	464,52	1686,79
$5,0 \cdot 10^{-3}M$	33,64	54,45	231,29	520,28	1387,30
$1,0 \cdot 10^{-3}M$	21,48	77,97	263,63	583,27	1618,18

Los resultados expuestos en la Tabla XXVIII se encuentran representados en la Figura 31.



(a)



(b)

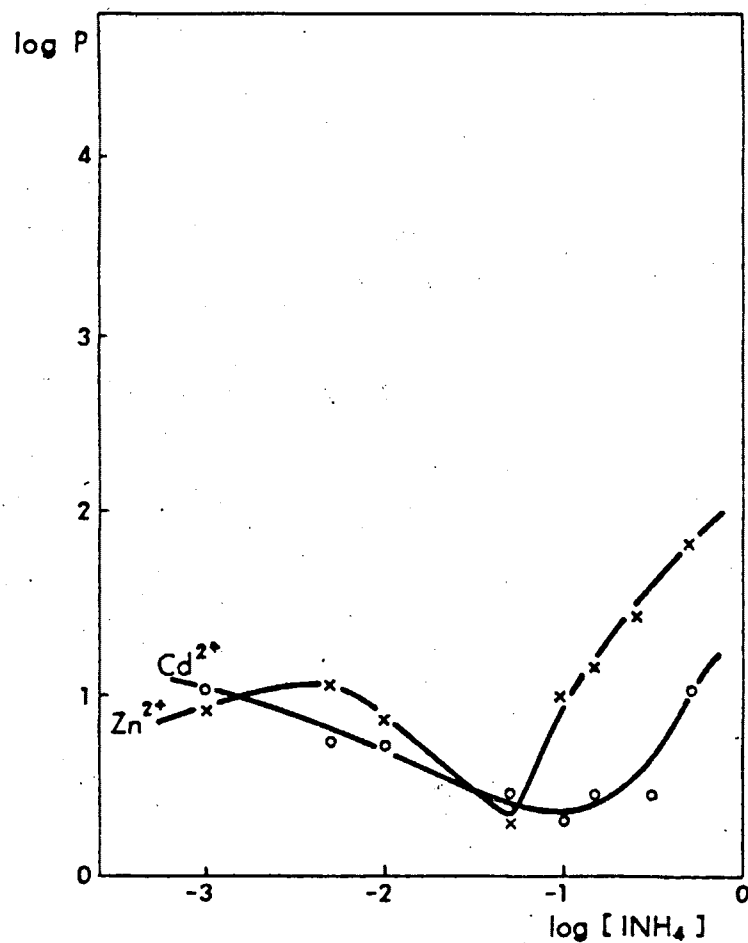
FIG. 31.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de propanol-1 al 20%: a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXIX

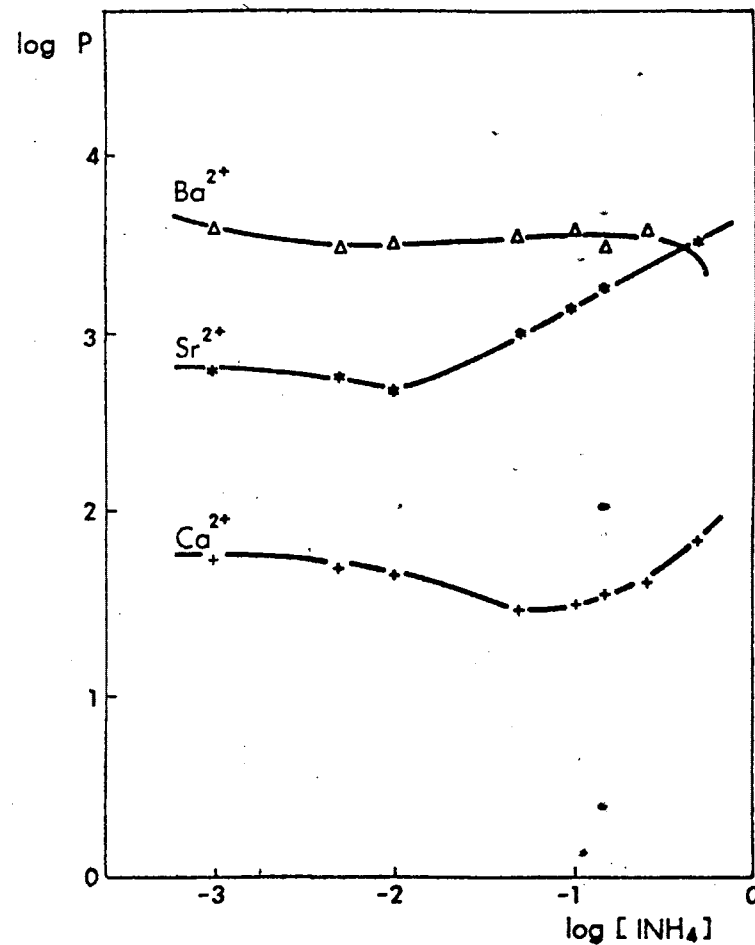
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - propa^unol-1 (40%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	66,66	10,53	69,84	3233,32	2431,58
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	26,73	2,84	40,00	1737,80	3573,58
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	15,67	2,84	35,56	1672,72	2974,60
$1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	9,86	2,02	31,81	1314,70	3573,58
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	2,02	2,84	29,21	814,78	3371,43
$1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	7,47	5,13	44,90	464,51	3133,33
$5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	14,41	5,55	50,92	554,58	2974,60
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	8,33	10,53	55,00	614,23	3800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XXIX se encuentran representados en la Figura 32.



(a)



(b)

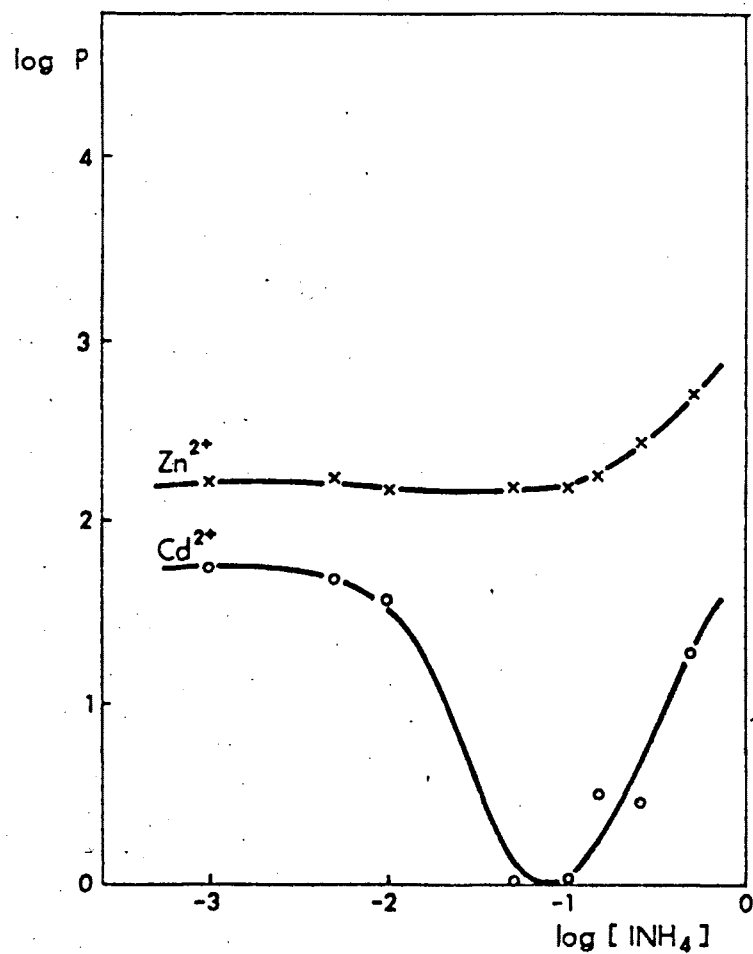
FIG. 32.-Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de propanol-1 al 40%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXX

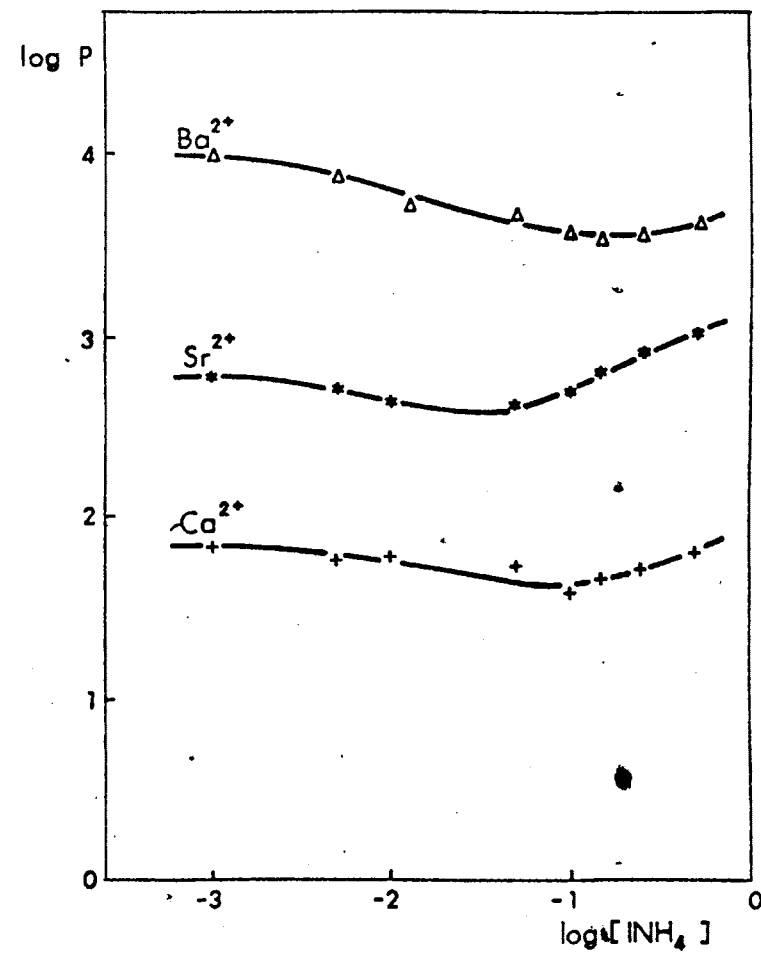
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sn^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - propanol-1 (60 %) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	499,30	19,06	63,90	1474,79	4147,83
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	284,26	2,84	51,85	830,00	3800,00
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	173,13	2,02	44,90	647,73	3371,43
$1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	153,36	2,02	39,15	479,87	3573,58
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	153,36	2,02	54,04	405,88	465,12
$1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	150,80	36,41	60,54	443,75	535,55
$5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	168,32	49,06	58,23	520,80	7492,31
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	161,66	54,45	69,84	614,23	9800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XXX se encuentran representados en la Figura 33.



(a)



(b)

FIG. 33.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de propanol-1 al 60%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

III.6.3.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En las figuras 31, 32 y 33 hemos representado los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función de la concentración de INH_4 en disolución, empleando mezclas de agua-propanol-1 cuyo porcentaje en disolvente orgánico es de 20, 40 y 60 %.

Como puede apreciarse a la vista de estas figuras, el efecto de formación de asociaciones complejas, que es tanto más fácil cuanto menor es la constante dieléctrica, es muy importante en el caso del Cd^{2+} , en el que la formación de complejos con yoduro está favorecida por la disminución de la constante dieléctrica y por el aumento de la concentración de yoduro en disolución, produciéndose una disminución de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, por inhibición de la fijación de dicho catión sobre la matriz cambiadora.

En el caso del Zn^{2+} sólo puede apreciarse este efecto a grandes concentraciones de INH_4 en disolución, puesto que el Zn^{2+} no tiene gran facilidad para la formación de complejos yodurados.

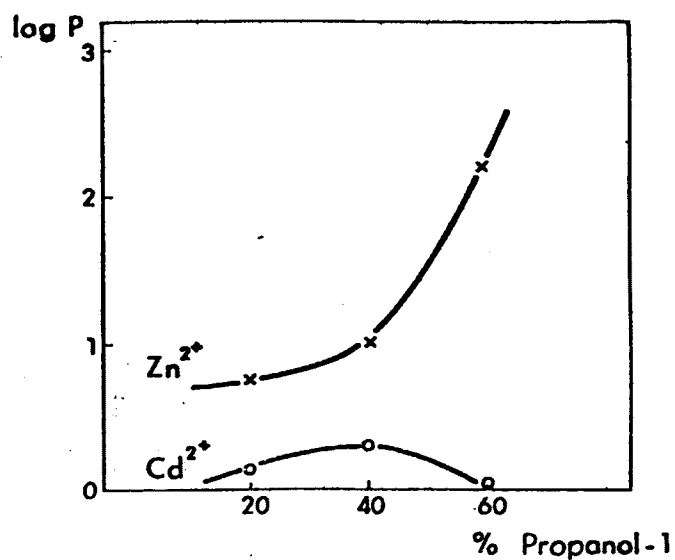
Con relación al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} este efecto

no tiene influencia sobre ellos, pues no dan lugar a complejos yodurados, pero hay que tener en cuenta en todos los casos, la diferente solvatación de los cationes, pudiendo pensarse que dicha solvatación aumenta el radio de los mismos, interfiriendo el equilibrio de intercambio iónico, es decir disminuyendo los coeficientes de reparto, como a veces ocurre con algunos de ellos.

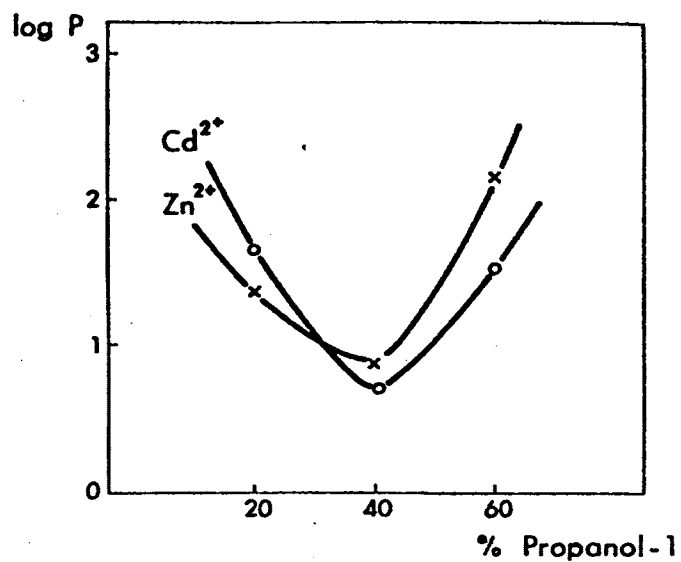
Para unas concentraciones de INH_4 de a) cien veces, b) diez veces y c) igual a la de los cationes estudiados, hemos representado los coeficientes de reparto en función del tanto por ciento de disolvente orgánico, en las Figuras 34 y 35, en las que puede observarse que para estas concentraciones se produce en general un aumento de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , al aumentar el % de propanol-1, variando el de Cd^{2+} en sentido inverso.

III.6.3.2) Cálculo de algunos factores de separación.

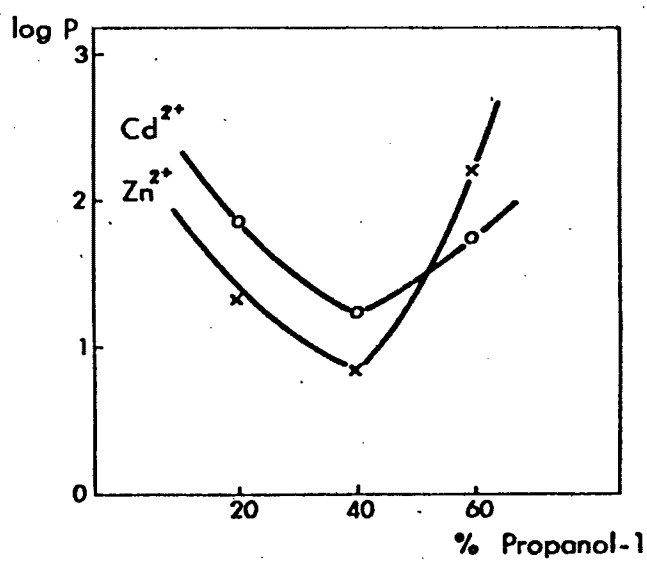
Como en apartados anteriores hemos calculado algunos factores de separación de los cinco cationes estudiados, para unas concentraciones de INH_4 en disolución y a unos porcentajes de propanol-1 con los que puede predecirse de antemano la posible separación de dichos ca-



(a)

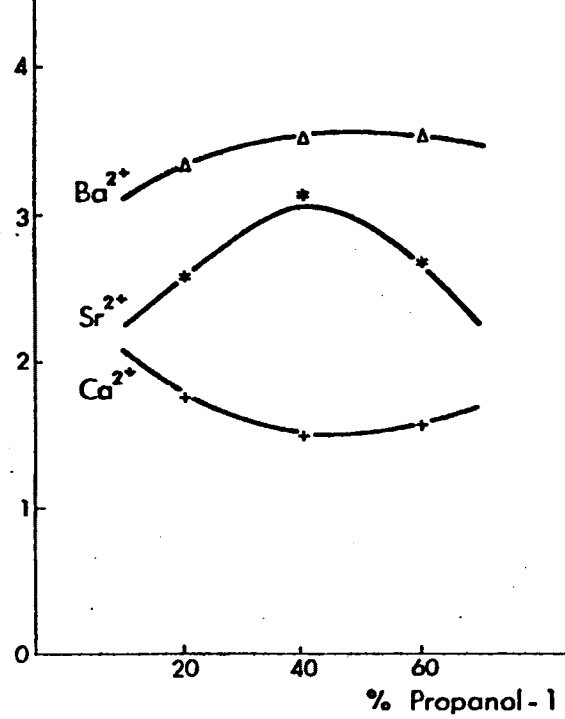


(b)

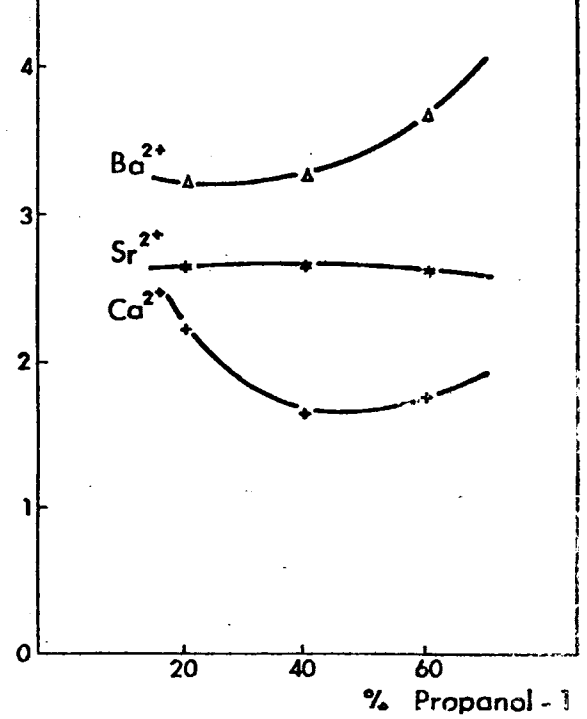


(c)

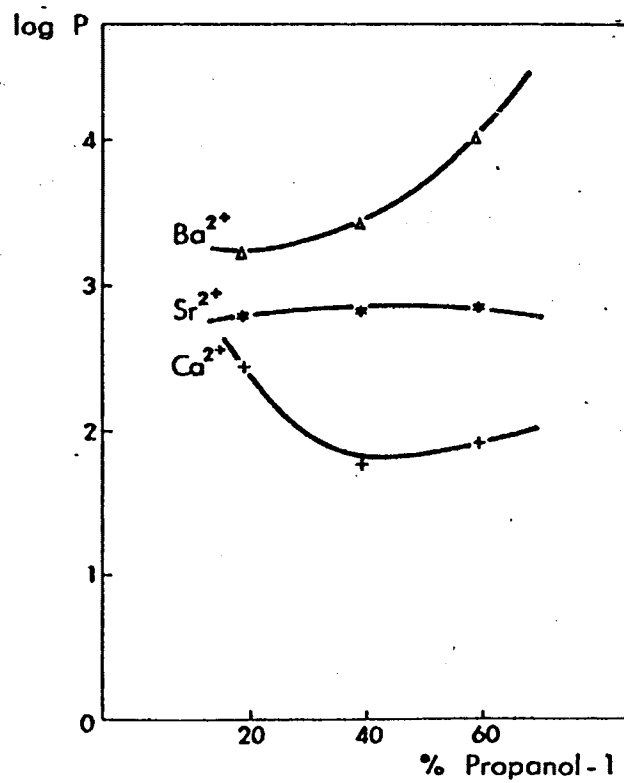
FIG. 34.- Variación de $\log P_M$ de Zn^{2+} y Cd^{2+} en función del % de propanol-1: a) INH_4 0,1 M ; b) INH_4 0,01 M ; c) INH_4 0,001 M



(a)



(b)



(c)

FIG. 35.- Variación de $\log P_M$ de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del % de propanol-1: a) INH_4 0,1M ; b) INH_4 0,01M ; c) INH_4 0,001M.

tiones. Para ello sólo es suficiente ver en las Figuras 31, 32 y 33 cuales son las zonas en las que los coeficientes de reparto tienen unos valores lo más diferentes posible.

Para ello construimos la siguiente Tabla.

TABLA XXXI

Tabla. Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución y para diversos % de propanol-1.

% propanol-1	$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{S}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
20	$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	8,42	102,57	9,35	1,57
	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	6,09	22,97	3,77	3,02
40	$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	1,78	83,65	47,04	5,52
	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	6,74	69,78	10,34	1,45
60	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	7,45	91,28	12,26	75,92
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	15,95	140,32	8,79	2,97

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en la Tabla XXXI, podemos esperar una separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración de INH_4 en disolución de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y un 60 % de propanol-1; en estas mismas condiciones se

tiene la posibilidad de separar el Ba^{2+} del Ca^{2+} . El Sr^{2+} y el Ca^{2+} se podrán separar para una concentración de INH_4 en disolución del $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y un 40% de propanol-1 y la separación Zn^{2+} - Cd^{2+} sólo se podría llevar a cabo para una concentración de INH_4 en disolución de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y un 60 % de propanol-1, ya que como puede apreciarse tienen factores de separación muy bajos, haciendo imposible la utilización de estos medios para una elución simultánea en microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$.

III.6.4) Estudio del sistema Propanol-2- H_2O - INH_4 .

En este apartado hemos estudiado la influencia que ejerce el propanol-2, en los equilibrios de intercambio iónico de los cinco cationes estudiados: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , utilizando $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ como matriz cambiadora.

El propanol-2 es un poco más ácido y un poco más básico que el etanol, tiene una constante dieléctrica de 18,6 y para las mezclas que utilizamos (20, 40 y 60 %), los valores de las constantes dieléctricas son de 65,7, 51,1 y 36,3 respectivamente. Si se comparan estos valores con los anteriormente dados para el propanol-1, puede observarse la gran semejanza existente por lo que no cabe esperar muchas variaciones en cuanto a los equi

librios de intercambio iónico.

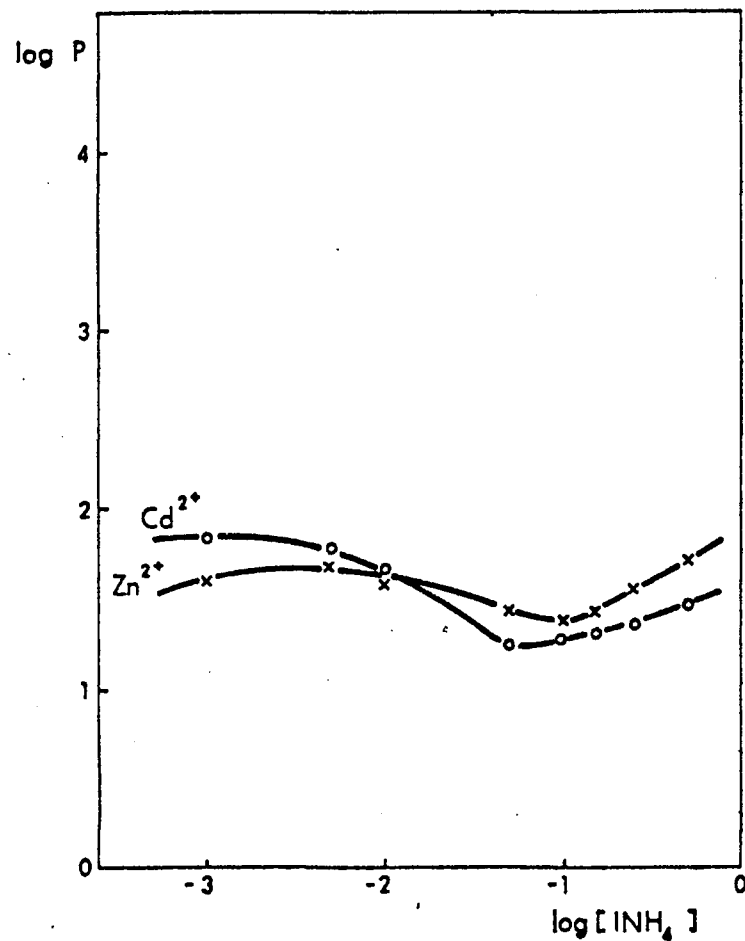
En este apartado, como en los anteriores, hemos estudiado experimentalmente los coeficientes de reparto de los cationes mencionados, sobre molibdato de circonio en forma amónica en medio propanol-2- H_2O - INH_4 con porcentajes de disolvente orgánico de 20, 40 y 60%, obteniéndose los resultados que se encuentran expuestos en las Tablas XXXII, XXXIII y XXXIV.

TABLA XXXII

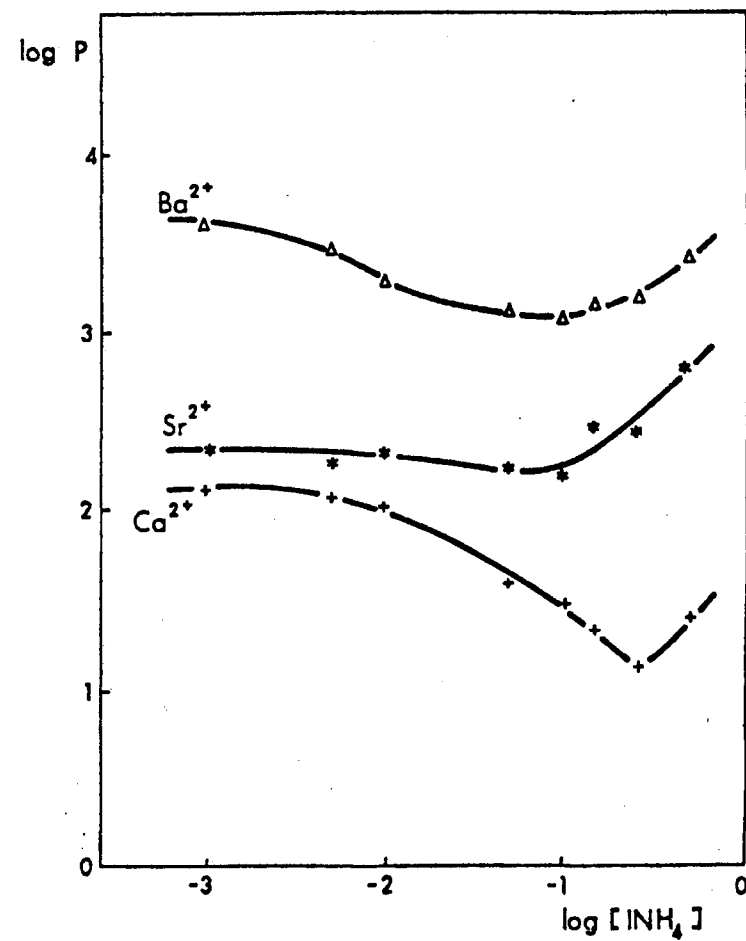
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 -propanol-2 (20%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	52,21	30,95	25,41	614,23	2657,14
$2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	37,25	23,21	14,74	265,01	1524,14
$1,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$	28,31	20,75	21,74	272,48	1387,30
$1,0 \cdot 10^{-1}\text{M}$	24,72	19,06	30,25	137,30	1169,86
$5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	28,31	17,39	38,32	172,51	1303,76
$1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	40,10	46,91	106,31	207,11	1950,54
$5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	48,14	58,73	115,79	196,15	2974,60
$1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$	40,10	70,27	131,71	226,50	4147,83

Los resultados expuestos en la Tabla XXXII se encuentran representados en la Figura 36.



(a)



(b)

FIG. 36.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de propanol-2 al 20% :
 a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXXIII

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 -propanol-2 (40 %) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	11,04	14,36	23,44	418,62	2539,73
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	62,12	2,02	22,71	315,00	1303,73
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	39,23	1,20	20,54	288,57	1082,05
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	36,41	1,20	22,71	311,17	1270,59
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	28,31	1,20	40,02	352,28	1686,79
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	36,41	80,50	70,92	367,49	2152,94
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	34,67	200,00	78,31	418,62	4147,83
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	34,67	340,54	84,92	433,77	3573,58

Los resultados expuestos en la Tabla XXXIII se encuentran representados en la Figura 37.

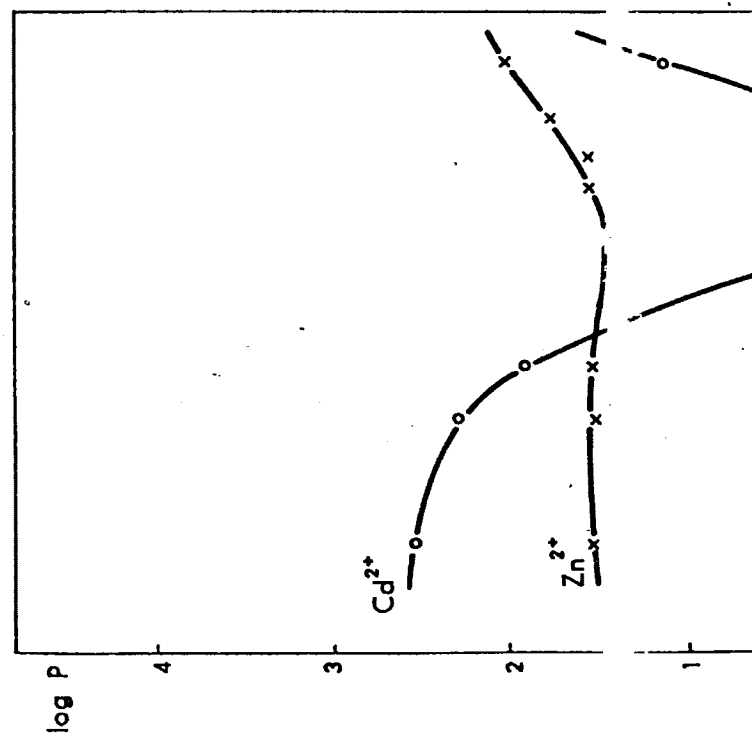
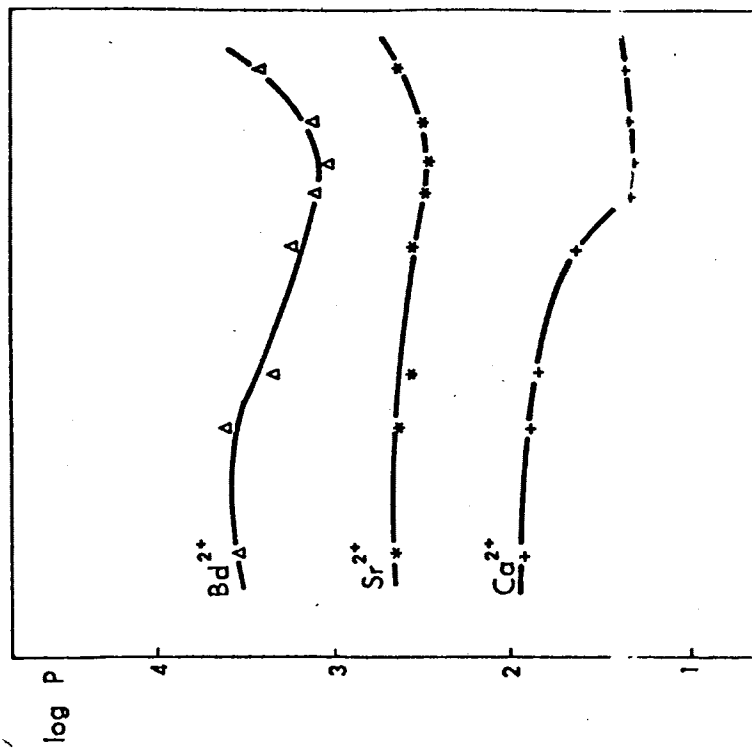
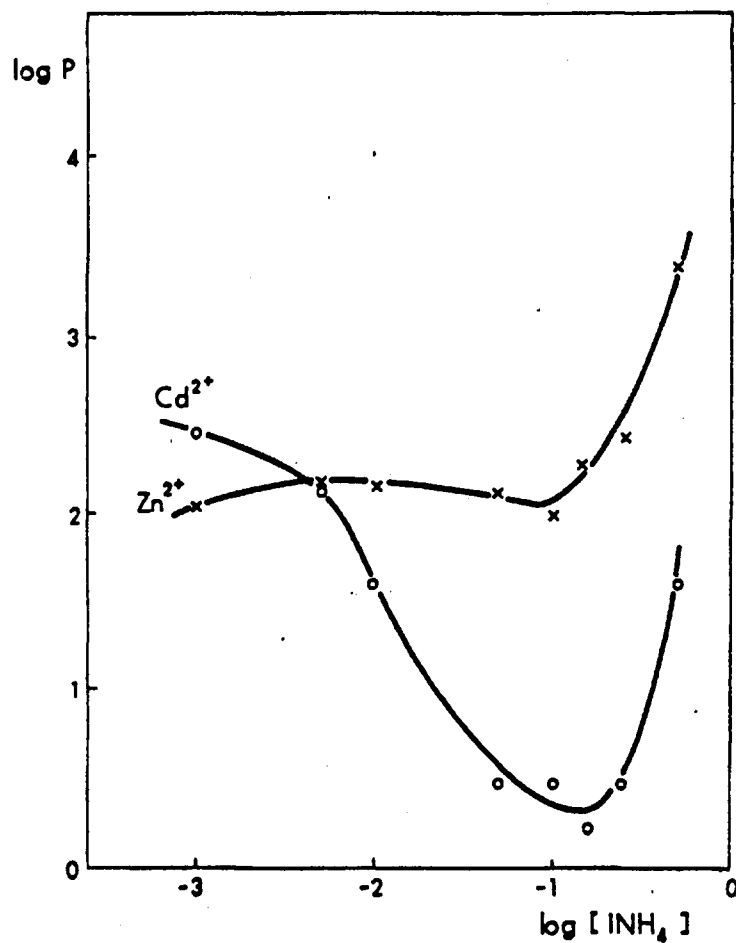


TABLA XXXIV

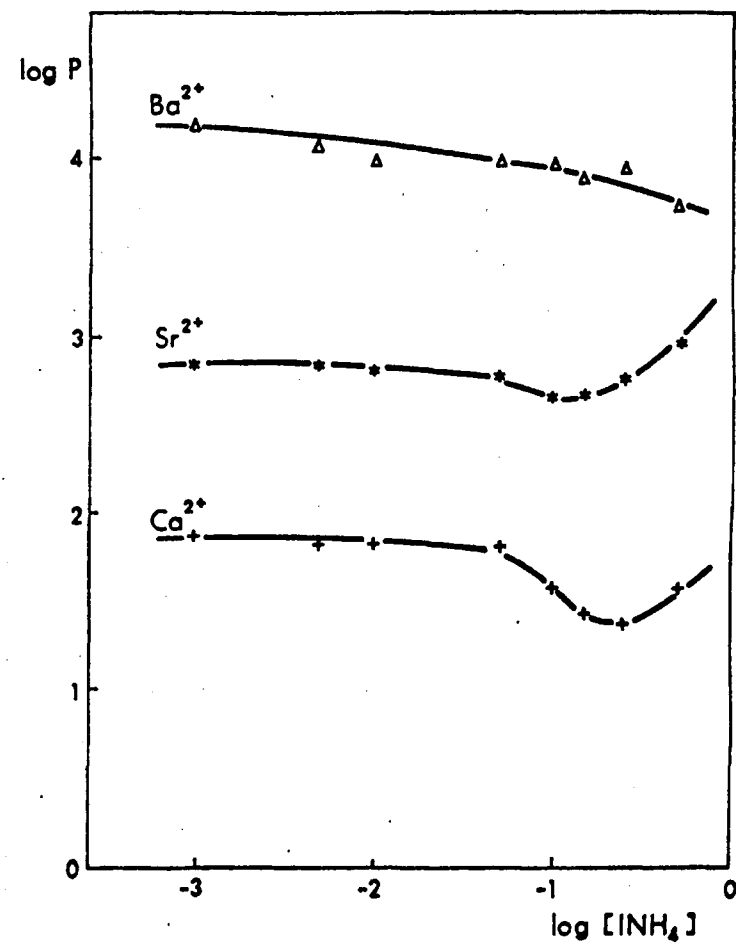
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - propanol-2 (60 %) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	2431,58	39,23	36,38	913,51	5355,55
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	272,81	2,84	23,44	577,36	8495,65
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	182,41	1,82	26,66	464,52	7492,31
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	120,00	2,84	37,21	424,24	9254,23
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	133,33	2,84	64,91	574,44	8495,65
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	143,05	40,01	68,42	637,40	8495,65
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	149,04	137,27	66,67	672,88	12300,00
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	109,96	287,80	73,82	672,88	15184,61

Los resultados expuestos en la Tabla XXXIV se encuentran representados en la Figura 38.



(a)



(b)

FIG. 38.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de propanol-2 al 60%
 a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} , b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

III.6.4.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En las Figuras 36, 37 y 38 hemos representado los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función de la concentración de INH_4 en disolución, pudiendo observarse que en el caso del Cd^{2+} se produce una gran disminución de los coeficientes de reparto al aumentar el tanto por ciento de propanol-2, en zonas en donde la concentración de INH_4 es elevada, debido principalmente a la estabilización de los complejos yodurados de Cd^{2+} en disolución hidroalcohólica.

Con respecto al Zn^{2+} ocurre lo contrario: en las zonas de elevadas concentraciones de INH_4 en disolución se observa un aumento en los valores de los coeficientes de reparto. El Zn^{2+} y el Cd^{2+} sufren inversiones al variar el tanto por ciento de disolvente empleado.

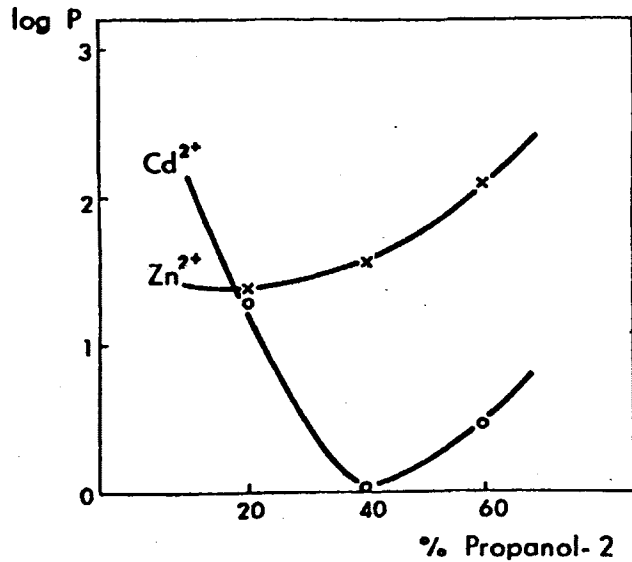
En la serie Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} se sigue la secuencia normal obtenida en todos los casos, es decir: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, pudiendo apreciarse un aumento en los valores de los coeficientes de reparto, al aumentar el tanto por ciento de propanol-2, siendo este efecto más importante en el caso de Ba^{2+} .

Como puede comprobarse en las Figuras 39 y 40 en las que se representan los coeficientes de reparto de los cationes citados, en función del tanto por ciento de disolvente orgánico, para unas concentraciones de INH_4 que son: a) cien veces, b) diez veces y c) igual a la del catión estudiado, hay una disminución notable de los valores de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} , mientras que Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sufren un aumento que en algunos casos es muy apreciable.

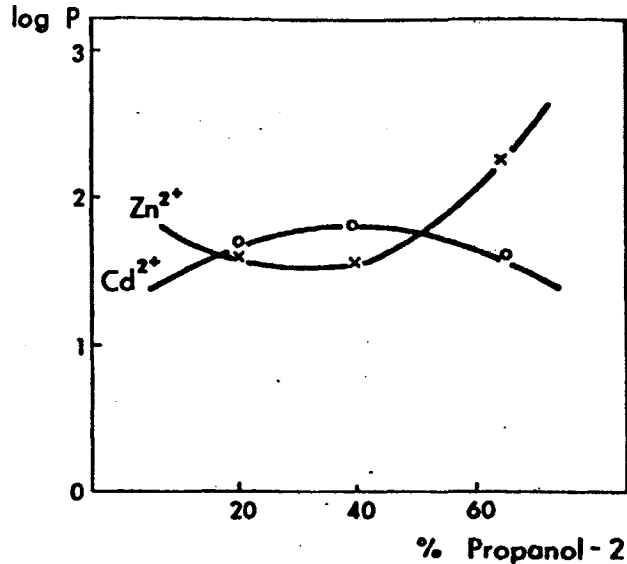
II.6.4.2.) Cálculo de algunos factores de separación.

En este apartado hemos calculado algunos factores de separación de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , para poder predecir si será posible su posterior separación utilizando microcolumnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. Como en todos los casos que hemos estudiado hasta ahora, sólo consideraremos unas ciertas concentraciones de INH_4 en solución, para los tres tantos por ciento de disolvente orgánico que hemos utilizado, en las que puede observarse que existe una clara diferencia entre los valores de los coeficientes de reparto, pudiendo pensarse por lo tanto, en separar unos en presencia de los demás.

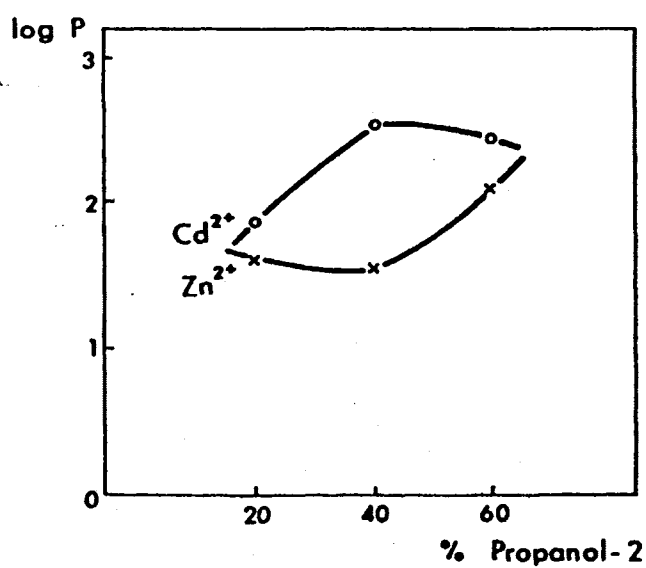
Los factores de separación calculados se encuentran expuestos en la Tabla XXXV.



(a)

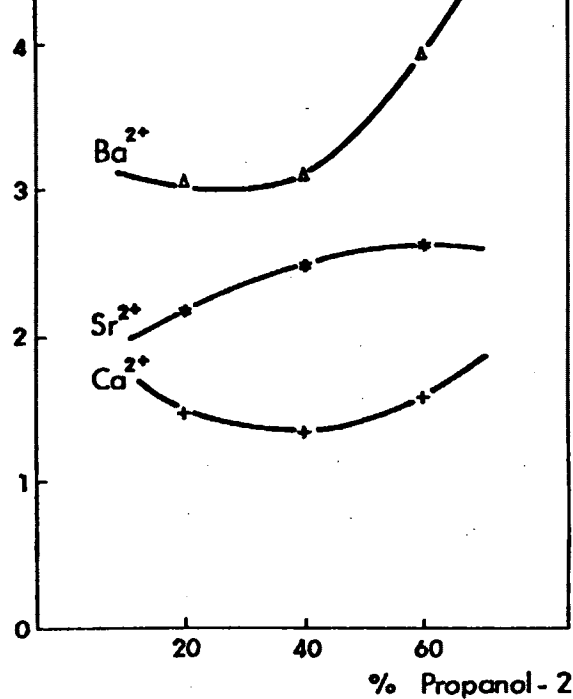


(b)

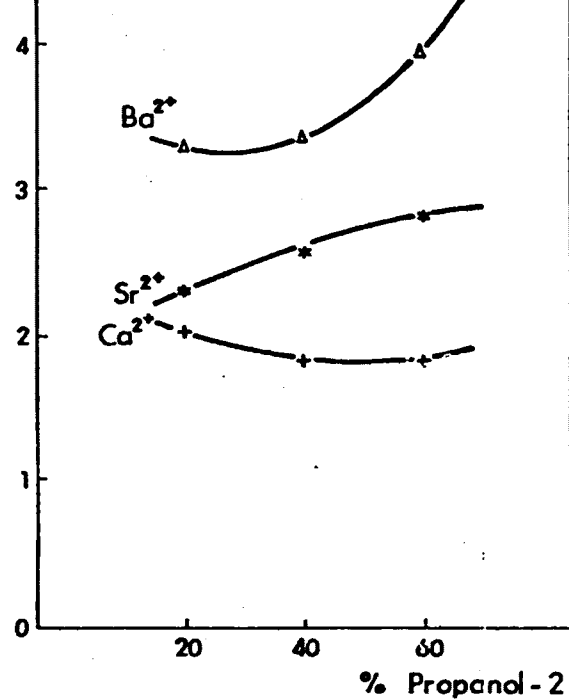


(c)

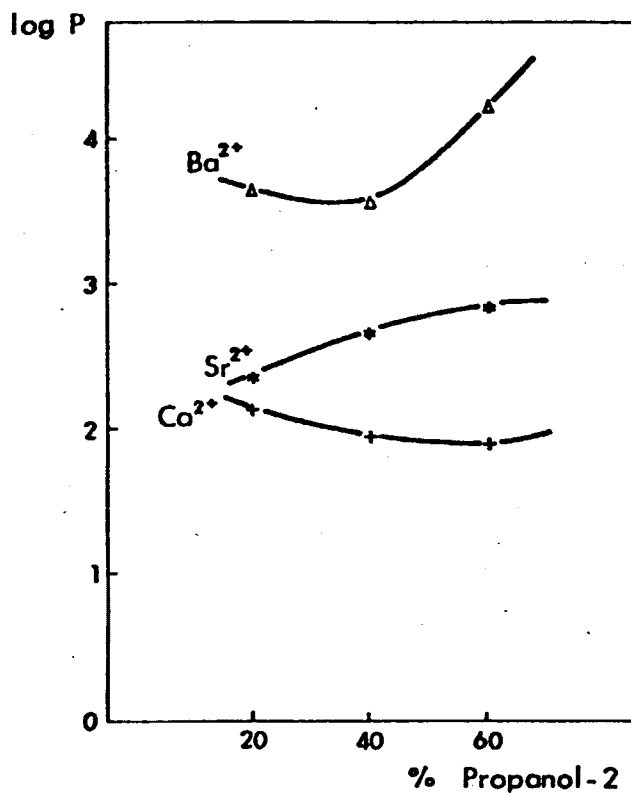
FIG. 39.- Variación de $\log P_M$ de Zn^{2+} y Cd^{2+} en función del % de propanol-2 : a) INH_4 0,1M ; b) INH_4 0,01M ; c) INH_4 0,001M.



(a)



(b)



(c)

FIG. 40.- Variación de $\log P_M$ de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del % de propanol-2: a) INH_4 0,1 M, b) INH_4 0,01 M, c) INH_4 0,001 M.

TABLA XXXV

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución y para diversos % de propanol-2.

% propanol-2	$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
20	$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	4,32	104,57	24,17	1,69
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	18,31	31,49	1,72	1,75
40	$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	4,08	55,95	13,70	30,34
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	8,24	42,08	5,11	9,82
60	$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	14,71	362,44	24,63	96,06
	$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	14,79	130,88	8,85	47,05

Teniendo en cuenta los factores de separación obtenidos, al considerar sólo dos concentraciones de INH_4 en disolución para cada porcentaje de disolvente orgánico, hemos llegado a la conclusión de que podría llevarse a cabo la separación $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$ para una concentración de INH_4 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y un 20% de propanol-2. La separación $\text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ podría realizarse para una concentración de INH_4 $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y 60% de propanol-2; en estas mismas con

condiciones separaríamos el Zn^{2+} del Cd^{2+} y el Sr^{2+} se separaría del Ca^{2+} para una concentración de INH_4 de $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y 20 % de propanol-2.

III.6.5) Estudio del sistema Acetona- H_2O - INH_4 .

En este apartado hemos estudiado la influencia que ejerce en los equilibrios de intercambio iónico de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , el último de los disolventes estudiados: la acetona.

La acetona es un disolvente poco básico, muy poco ácido y bastante poco disociante (295), puesto que su constante dieléctrica es baja, 19,1. Es miscible con el agua en todas las proporciones y las constantes dieléctricas de las mezclas empleadas para el 20, 40 y 60% de disolvente orgánico son: 67,0, 54,6 y 29,6.

Hay que tener también en cuenta que la acetona tiene carácter reductor y como en nuestras experiencias utilizamos $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, que posee propiedades oxidantes, es posible que ejerza una gran influencia en los equilibrios de intercambio iónico de los cationes mencionados.

Al igual que en apartados anteriores, hemos realizado una serie de experiencias, para comprobar cuál

es el efecto que produce un aumento del tanto por ciento de acetona en los equilibrios de intercambio iónico de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , en medios complejantes yodurados empleando $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ como matriz cambiada ra.

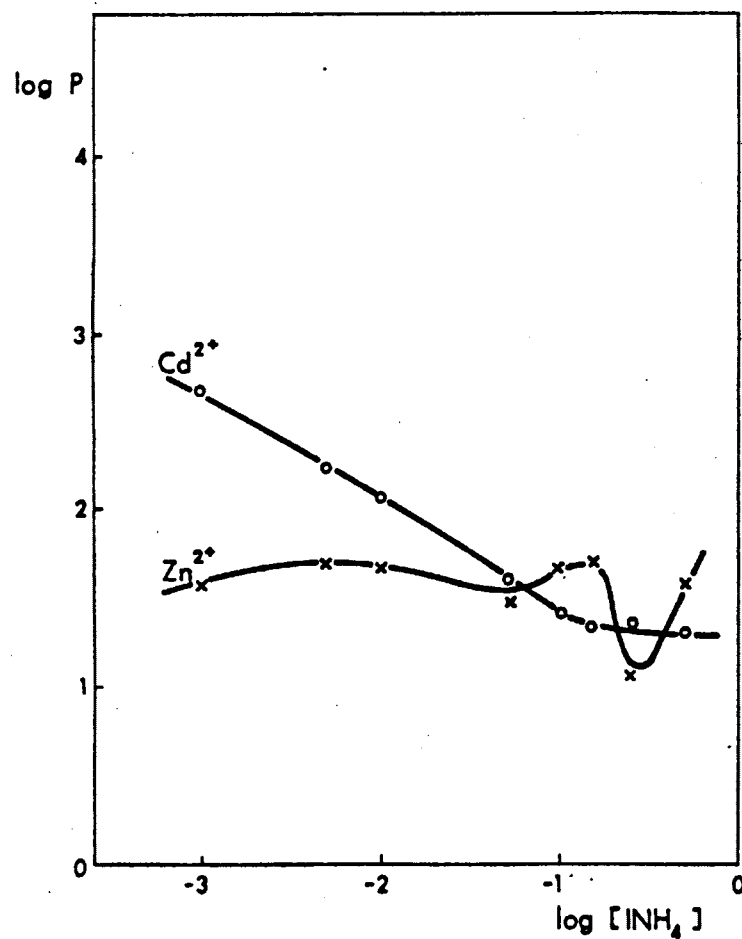
Los resultados experimentales que hemos obtenido, se encuentran en las Tablas XXXVI, XXXVII y XXXVIII.

TABLA XXXVI

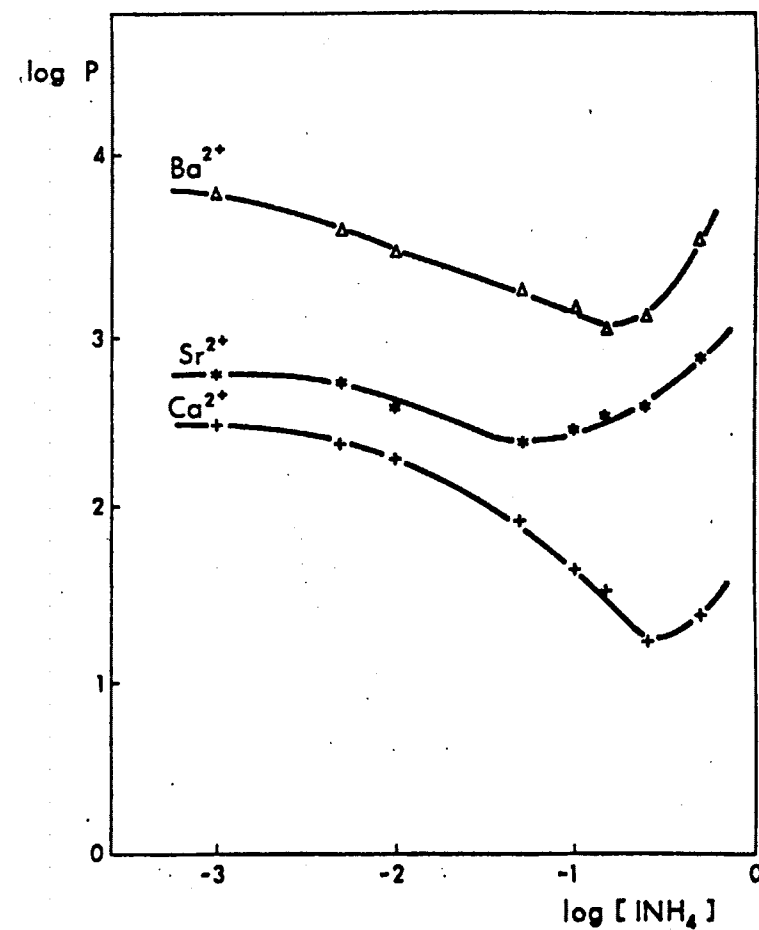
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - aceto na (20%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	36,41	19,06	22,71	711,50	3371,43
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	11,42	21,48	16,33	362,84	1270,59
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	49,07	21,48	32,88	328,20	1082,05
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	45,10	24,72	42,86	268,18	1426,02
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	30,95	39,23	80,99	223,87	1686,79
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	45,10	114,46	187,83	388,57	2876,92
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	46,91	168,32	202,36	520,28	3800,00
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	37,25	466,67	302,46	574,44	5860,60

Los resultados expuestos en la Tabla XXXVI se encuentran representados en la Figura 41.



(a)



(b)

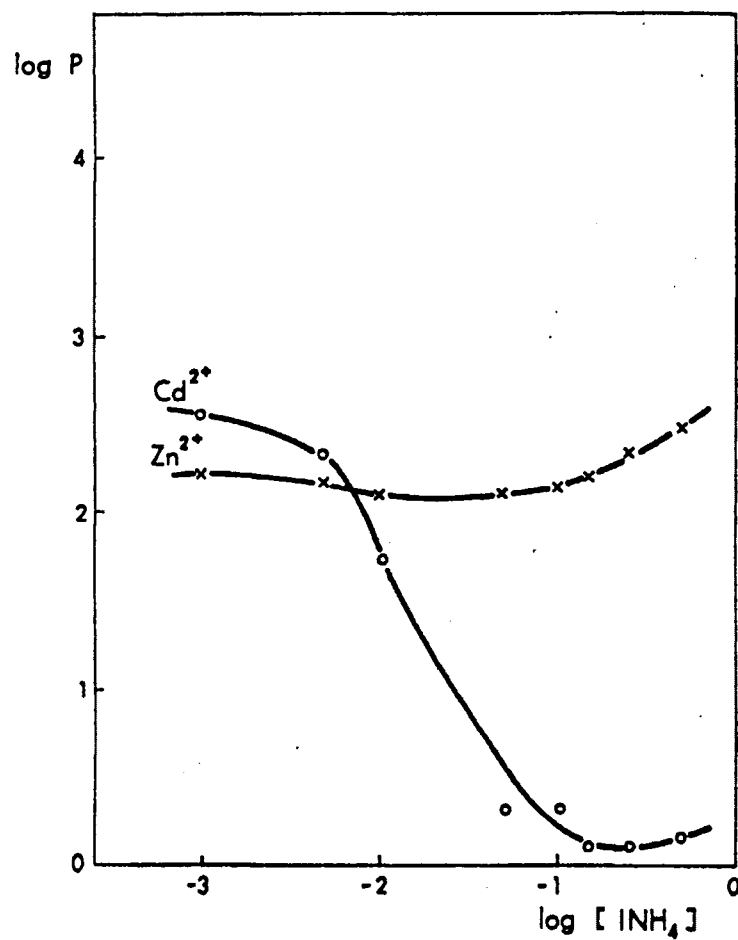
FIG. 41.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de acetona al 20 % :
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXXVII

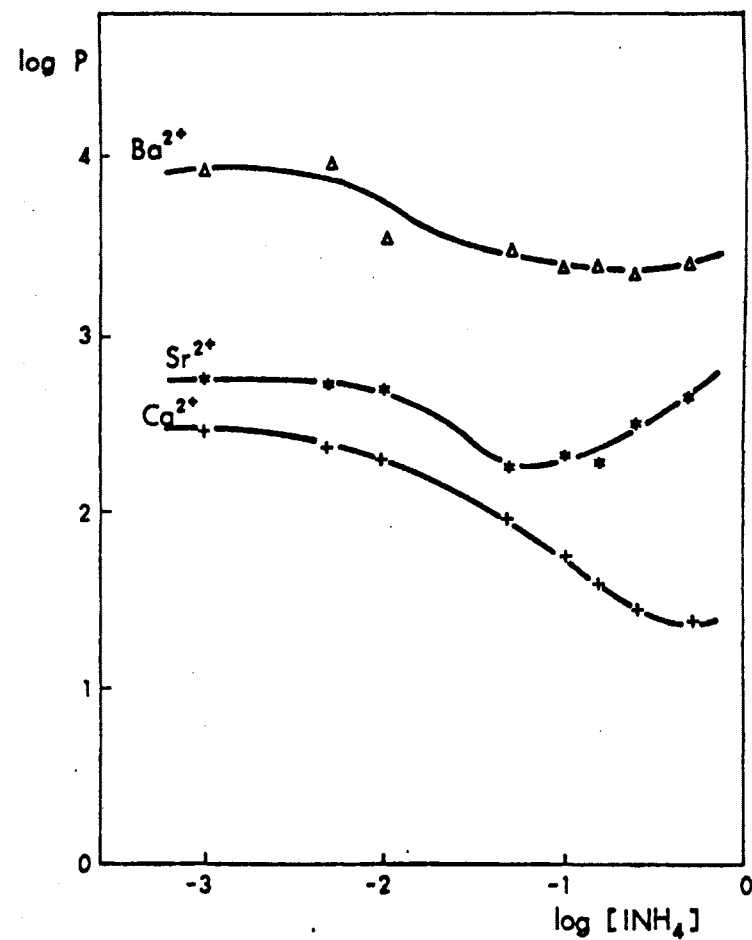
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en disolución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 - acetona (40%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	296,28	1,20	23,44	443,75	2539,73
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	211,52	1,20	26,66	307,39	2209,64
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	155,24	1,20	38,32	181,48	2431,58
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	133,33	1,20	55,00	201,56	2431,58
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	126,26	1,20	90,18	170,50	3133,33
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	125,20	54,44	195,35	479,87	3436,36
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	147,22	214,66	234,04	520,28	9800,00
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	161,66	361,78	289,35	574,44	8495,65

Los resultados expuestos en la Tabla XXXVII se encuentran representados en la Figura 42.



(a)



(b)

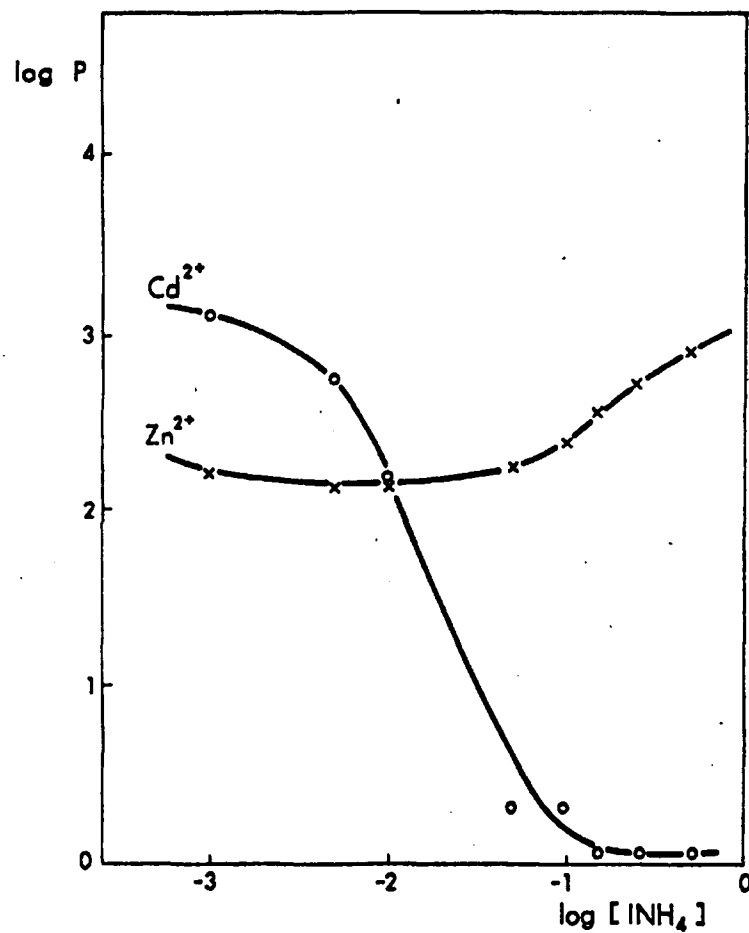
FIG. 42.- Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de acetona al 40%:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

TABLA XXXVIII

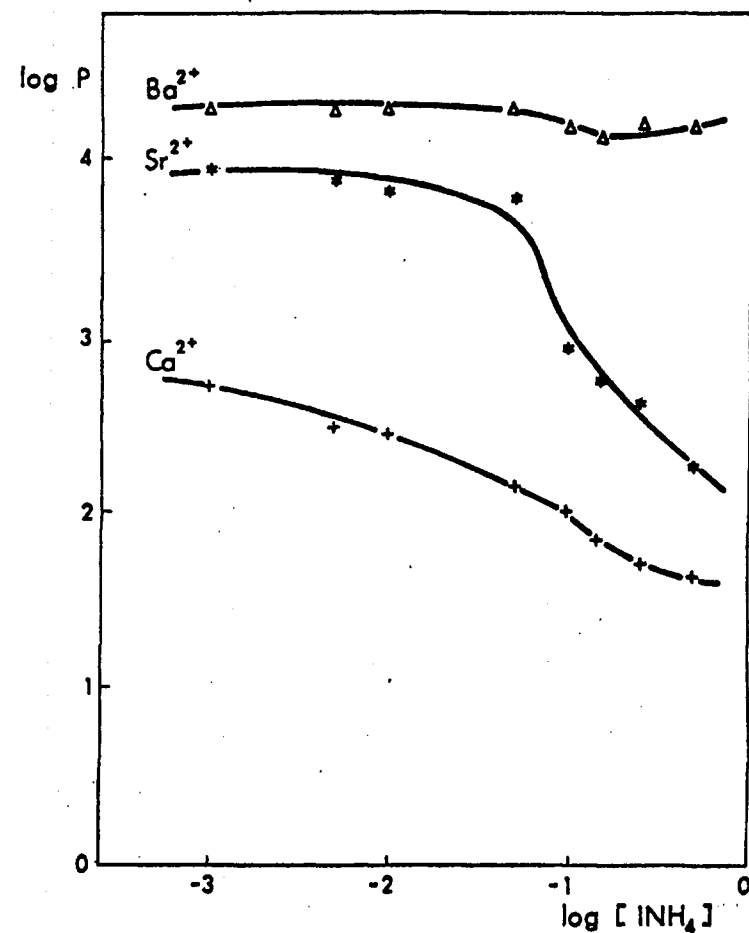
Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función de la concentración de INH_4 en di solución, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 -acetona (6%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

$[\text{INH}_4]_s$	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	800,00	1,20	41,13	188,68	15184,61
$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	514,28	1,20	50,00	431,90	15184,61
$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	355,54	1,20	63,32	583,27	13133,33
$1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$	229,18	1,20	100,00	925,68	15184,61
$5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	163,62	1,20	140,00	6042,42	19800,00
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$	138,98	150,86	290,38	6666,66	19800,00
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	138,98	600,00	319,08	7723,08	19800,00
$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	161,66	1303,74	547,25	8756,52	19800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XXXVIII se encuentran representados en la Figura 43.



(a)



(b)

FIG. 43.-Variación de $\log P_M$ en función de $\log [\text{INH}_4]$ en solución de acetona al 60 %:
a) P_M de Zn^{2+} y Cd^{2+} ; b) P_M de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} .

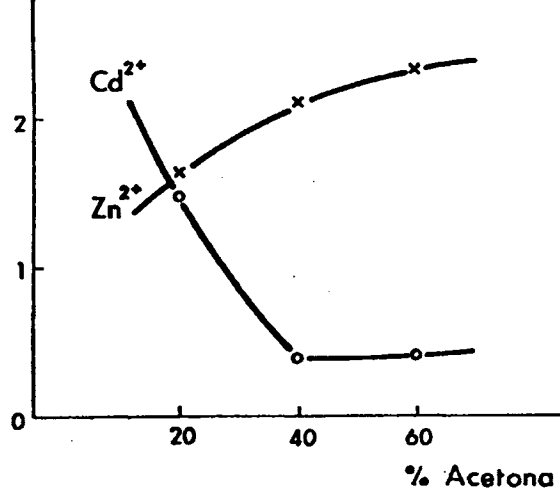
III.6.5.1) Discusión de los resultados obtenidos experimentalmente.

En las Figuras 41, 42 y 43 hemos representado los coeficientes de reparto de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función de la concentración de INH_4 en disolución, variando el tanto por ciento de acetona desde 20 a 60%.

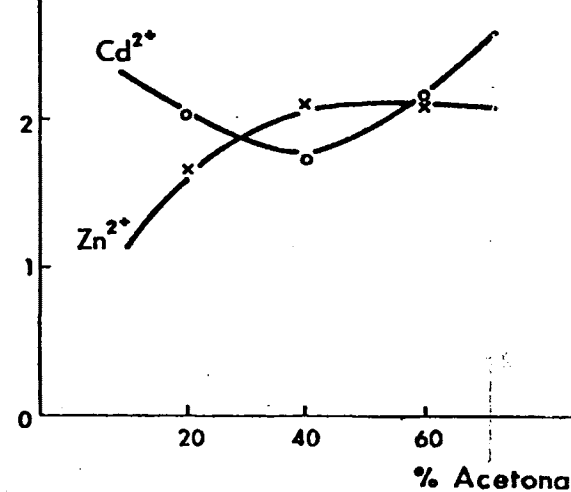
Como puede apreciarse, en el caso del Zn^{2+} , el efecto de formación de complejos yodurados no tiene gran importancia, comportándose de una manera semejante al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , apreciándose un aumento notable de los valores de sus coeficientes de reparto, al aumentar el tanto por ciento de acetona, sobre todo en zonas en donde la concentración de INH_4 en disolución es pequeña.

En este caso parece ser como si el efecto de solvatación de los cationes por la acetona, favoreciera el equilibrio de intercambio iónico, produciéndose un aumento de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados.

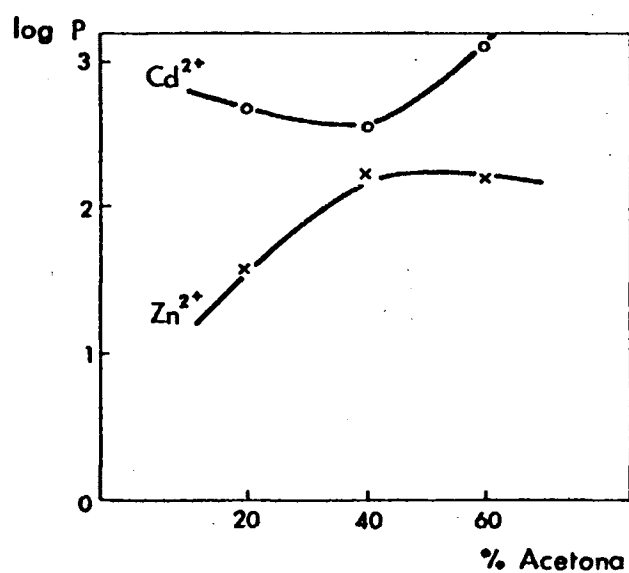
En las Figuras 44 y 45 hemos representado los coeficientes de reparto de los cationes, en función del tanto por ciento de acetona, para concentraciones de INH_4 que son: a) cien veces, b) diez veces y c) iguales a las de los cationes estudiados, observándose que en



(a)

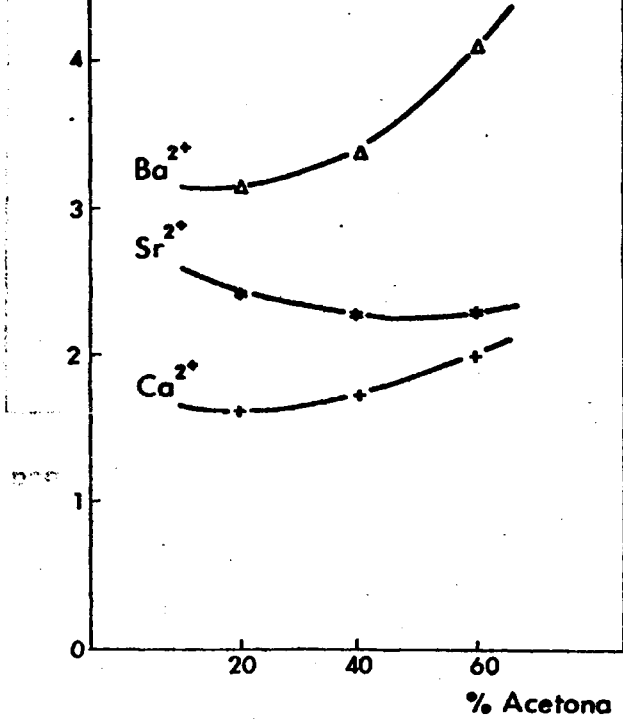


(b)

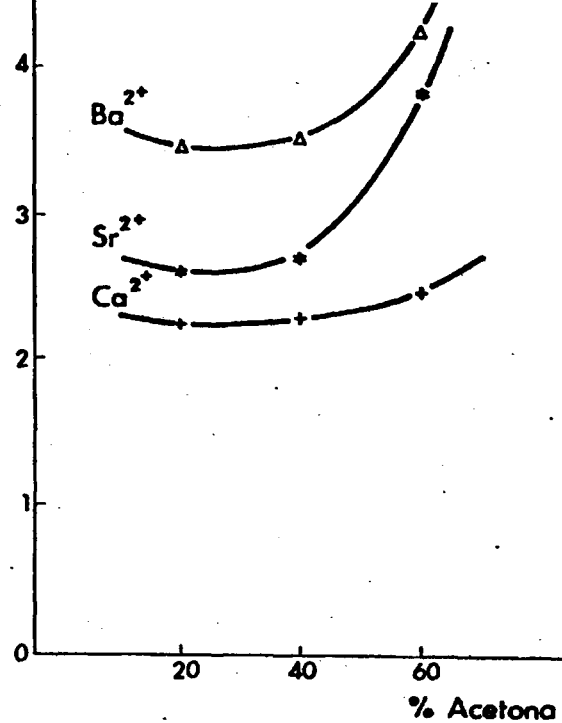


(c)

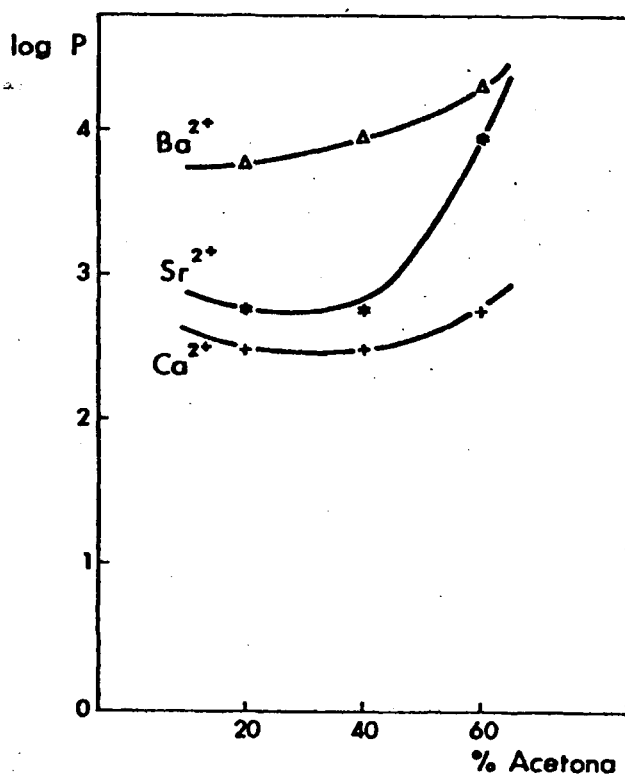
FIG. 44.- Variación de $\log P_M$ de Zn^{2+} y Cd^{2+} en función del % de acetona: a) INH_4 0,1 M; b) INH_4 0,01 M; c) INH_4 0,001 M.



(a)



(b)



(c)

FIG. 45.- Variación de $\log P_M$ de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función del % de acetona: a) INH_4 0,1M ; b) INH_4 0,01M ; c) INH_4 0,001M

el caso del Zn^{2+} y Cd^{2+} se producen inversiones en los valores de sus coeficientes de reparto y que el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} siguen la misma secuencia dada en apartados anteriores, aumentando los coeficientes de reparto al aumentar el tanto por ciento de acetona.

III.6.5.2) Cálculo de algunos factores de separación.

En este apartado hemos calculado algunos factores de separación de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} para ver la posibilidad de separar unos en presencia de otros, al utilizar una columna de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. Como se aprecia en las Figuras 41, 42 y 43, existen zonas en las que sería imposible realizar dicha separación, puesto que los coeficientes de reparto tienen unos valores muy parecidos, apareciendo juntos al realizar la elución. Como en los apartados anteriores, sólo hemos tenido en cuenta unos valores de las concentraciones de INH_4 en disolución, para los tres tantos por ciento de disolvente orgánico utilizado, para los que los coeficientes de reparto tengan unos valores lo más diferente posible, considerando que en estas condiciones teóricamente podría realizarse la separación por lo menos de alguno de dichos cationes.

Para ello hemos construido la Tabla XXXIX, en la que se exponen los factores de separación de los ca-

tiones estudiados en función de la concentración de INH_4 en disolución y del tanto por ciento de disolvente orgánico.

TABLA XXXIX

Cálculo de algunos factores de separación en función de la concentración de INH_4 en disolución y para diversos % de acetona.

% acetona	$[\text{INH}_4]_s$	$S_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Ba}^{2+}}$	$S_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Sr}^{2+}}$	$S_{\text{Cd}^{2+}}^{\text{Zn}^{2+}}$
20	$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	3,30	32,91	9,98	10,20
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	10,20	19,38	1,90	12,53
40	$2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	7,19	82,88	11,53	176,26
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	14,80	29,36	1,98	2,24
60	$1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$	22,52	207,41	9,21	296,28
	$1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$	2,26	36,18	16,00	8,06

Teniendo en cuenta los resultados expuestos en la Tabla XXXIX, puede observarse que las separaciones $\text{Ba}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$, pueden llevarse a cabo cuando la concentración de INH_4 en disolución es $1,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ en medio hidroorgánico al 60%. Los factores de separación de $\text{Ba}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$, tienen unos valo

res muy elevados, por lo que pensamos que será fácil su separación al utilizar una columna de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$. La separación $\text{Sr}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ podrá realizarse cuando tengamos en disolución una concentración de INH_4 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y un 60 % de acetona.

III.7) Estudio experimental de la cinética de fijación de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre molibdato de circonio en diferentes medios acuosos y semiacuoso.

En este apartado describimos una serie de experiencias, realizadas a fin de conocer el tiempo necesario para alcanzarse el equilibrio de fijación de los cationes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea.

Este estudio cinético ha sido llevado a cabo después de conocer los coeficientes de reparto de todos los cationes en todos los medios estudiados, agitando los sistemas durante un tiempo suficientemente largo para alcanzarse el equilibrio, basándonos en experiencias descritas en la bibliografía (171).

A la vista de las experiencias realizadas sobre los coeficientes de distribución hemos elegido condiciones diferentes y representativas de toda la gama de medios experimentados por nosotros, con objeto de saber si los equilibrios de intercambio se alcanzan o no rápidamente.

III.7.1) Estudio cinético de la fijación de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado) en medio acuoso.

En estas experiencias hemos utilizado un molibdato de circonio en forma ácida $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ obtenido por precipitación en disolución homogénea.

Con objeto de estudiar la variación de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado), en función del tiempo de agitación, hemos preparado las disoluciones de dichos cationes en concentración 10^{-3}M , a partir de sus nitratos, previamente valorados, de la siguiente manera:

<u>SOLUCION DE Cd^{2+}</u>	<u>SOLUCION DE Sr^{2+}</u>
5 ml de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2}M	5 ml de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2}M
20 ml de tampón	20 ml de tampón
AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)	AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)
H_2O c.s.p. 50 ml	H_2O c.s.p. 50 ml

Las disoluciones así preparadas, se ponen en contacto, en matraces erlenmeyers provistos de tapón esmerilado, con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{H}^+)$. Se agitan desde 5 min. hasta 3 horas y se dejan decantar durante una noche, valorándose después los cationes por complexometría, como

se ha descrito anteriormente.

Los resultados obtenidos han sido representados en la Tabla XL.

TABLA XL

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función del tiempo de agitación, de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

t (agitación) min.	$\text{P}_{\text{Cd}^{2+}}$	$\text{P}_{\text{Sr}^{2+}}$
5 min.	203,26	406,06
15 min.	161,66	425,00
25 min.	200,00	425,00
35 min.	177,36	445,16
45 min.	265,12	514,29
60 min.	378,03	514,29
120 min.	361,80	540,74
180 min	346,45	540,74

Los resultados expuestos en la Tabla XL se encuentran representados en la Figura 46.

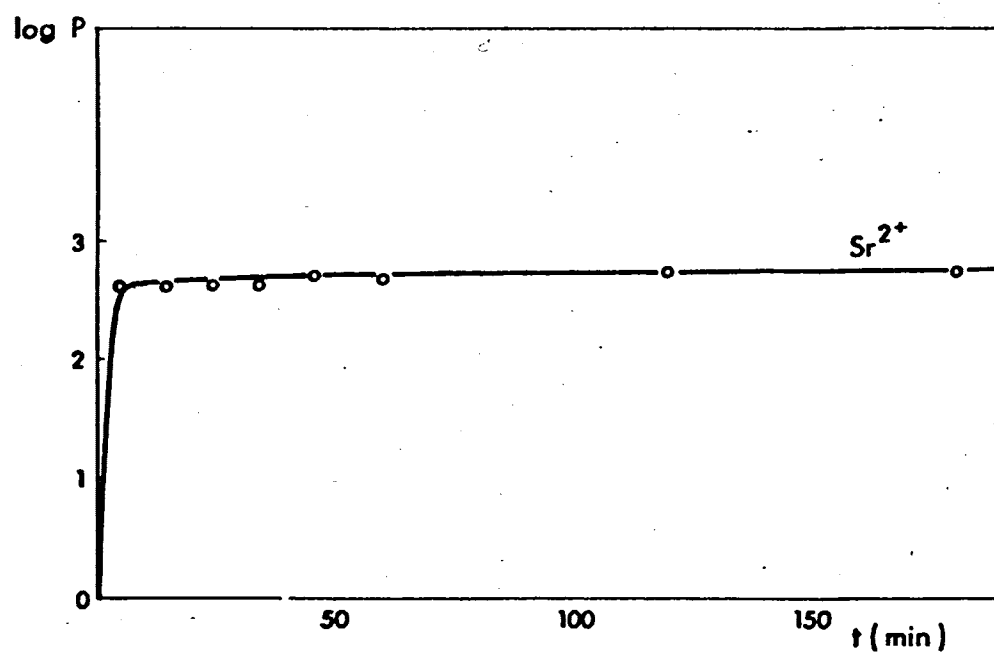
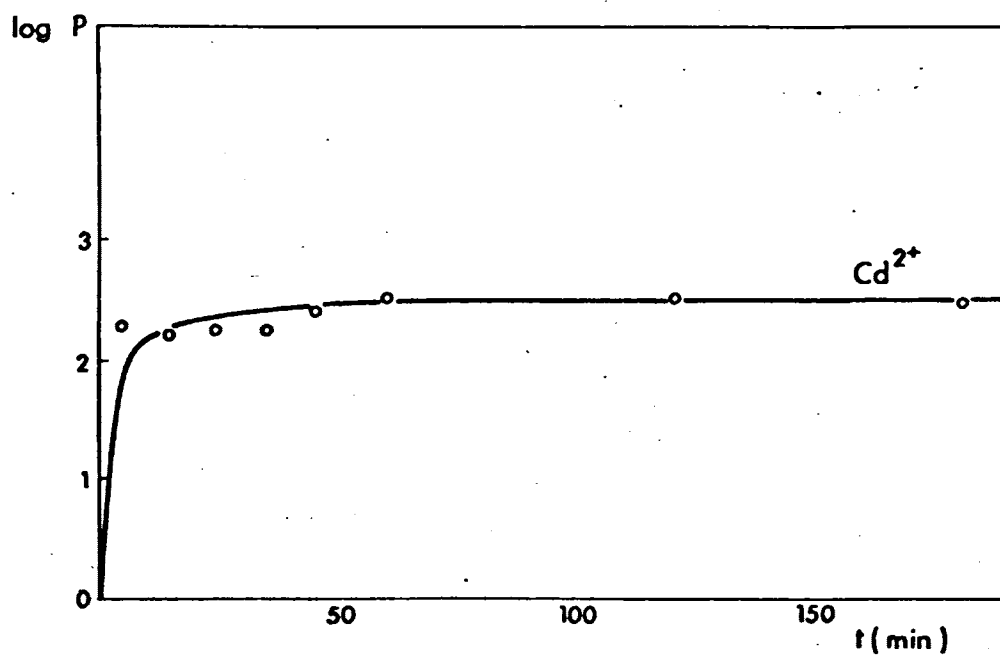


FIG. 46.- Cinética de fijación de cationes bivalentes sobre $\text{Mo Zr}(\text{H}^+)$ a pH tamponado 4,5.

III.7.2) Estudio cinético de la fijación de Cd^{2+} y Ca^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio acuoso yodurado a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

Una vez obtenidos los coeficientes de reparto en función del tiempo de agitación sobre $\text{MoZr}(\text{H}^+)$, pasamos al estudio de la variación sobre molibdato de circonio en forma amónica $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, en medios acuosos complejantes.

En estas experiencias hemos utilizado un molibdato de circonio en forma amónica $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, obtenido igual que en el caso anterior por precipitación en disolución homogénea.

De la misma manera que antes, hemos preparado dos disoluciones una de Cd^{2+} y otra de Ca^{2+} de concentración 10^{-3}M , en medio yoduro amónico (hemos elegido esta concentración, puesto que es igual a la concentración de los cationes estudiados) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado) de la siguiente manera:

SOLUCION DE Cd^{2+}

5 ml de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-2}\text{M}$
1 ml de $\text{INH}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)
 H_2O c.s.p. 50 ml

SOLUCION DE Ca^{2+}

5 ml de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-2}\text{M}$
1 ml de $\text{INH}_4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$
20 ml de tampón
 AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)
 H_2O c.s.p. 50 ml

Las disoluciones se ponen en contacto con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, en matraces aforados, agitándolos desde 5 min. hasta 3 horas, y dejándolas decantar durante una noche. Después se toman alícuotas de las soluciones sobrenadantes, que se valoran con EDTA utilizando N.E.T como indicador.

Los resultados obtenidos han sido representados en la Tabla XLI.

TABLA XLI

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función del tiempo de agitación, de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} y Ca^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 de concentración 10^{-3}M a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

t(agitación) min.	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Ca}^{2+}}$
5 min.	138,98	39,81
15 min.	144,83	60,25
25 min.	150,88	77,78
35 min.	157,14	59,74
45 min.	144,83	85,71
60 min.	150,88	98,51
120 min.	144,83	107,69
180 min.	150,88	112,50

Los resultados expuestos en la Tabla XLI se encuentran representados en la Figura 47.

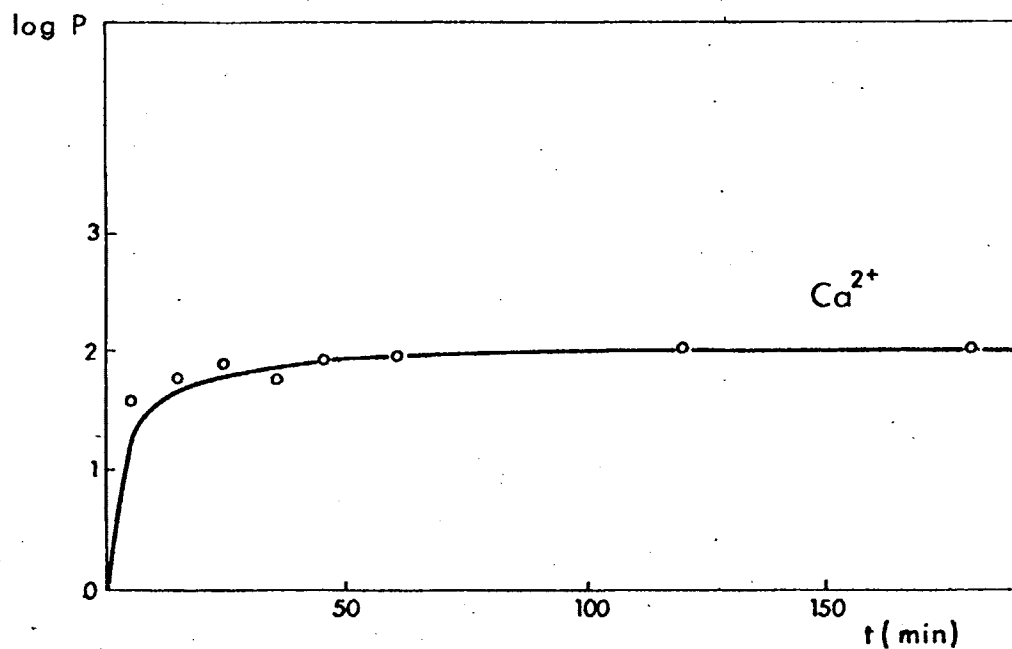
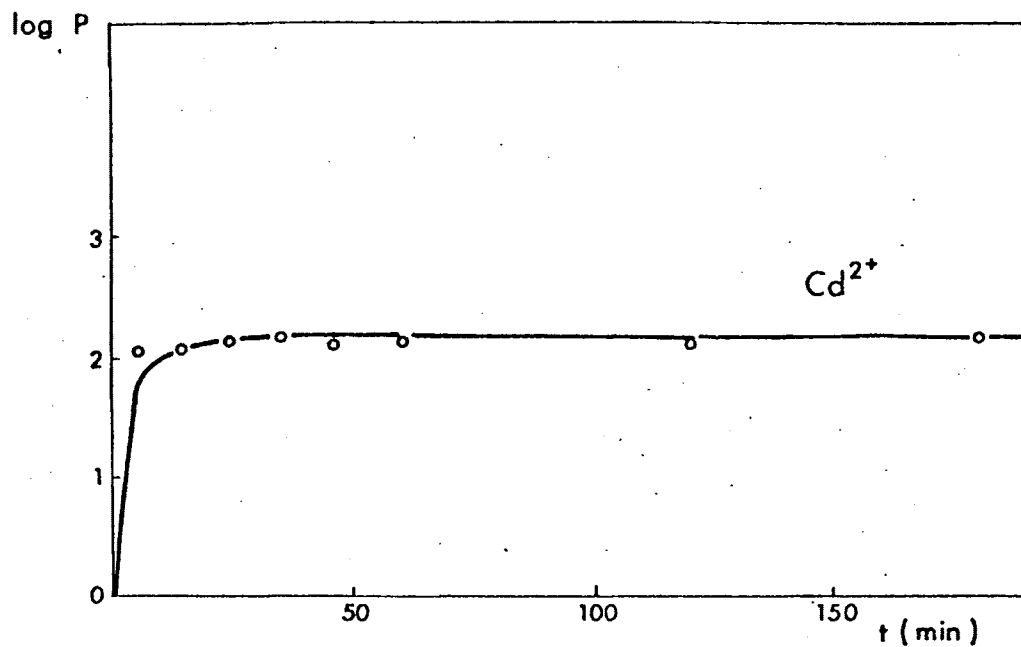


FIG. 47.- Cinética de fijación de cationes bivalentes sobre $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 , a pH tamponado 4,5.

III.7.3) Estudio experimental de la cinética de fijación de Zn^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medios semiacuosos yodurados a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).
Sistema H_2O -metanol.

Como en los apartados anteriores, en estas experiencias hemos utilizado un molibdato de circonio en forma amónica, que venimos representando por $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, obtenido por precipitación en disolución homogénea.

De la misma manera que antes, hemos preparado dos disoluciones, una de Zn^{2+} y otra de Ba^{2+} de concentración $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$, en un medio semiacuoso complejante formado por INH_4 en concentración $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y metanol al 40%. Hemos elegido este tanto por ciento de disolvente por ser un valor intermedio entre los estudiados (20, 40 y 60%).

<u>SOLUCION DE Zn^{2+}</u>	<u>SOLUCION DE Ba^{2+}</u>
5 ml $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 10^{-2}M	5 ml $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 10^{-2}M
1 ml INH_4 $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$	1 ml INH_4 $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$
20 ml de tampón	20 ml de tampón
AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)	AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$)
20 ml metanol	20 ml metanol
H_2O c.s.p. 50 ml	H_2O c.s.p. 50 ml

Las disoluciones se ponen en contacto con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en matraces aforados, agitándolas desde 5 min. hasta 3 horas y dejándolas decantar durante una noche. Después se toman alícuotas de las soluciones sobrenadantes, que se valoran complexométricamente de forma habitual.

Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XLII.

TABLA XLII

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función del tiempo de agitación, de los coeficientes de reparto de Zn^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, en medio INH_4 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ - metanol (40%) a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

t(agitación) min.	$P_{\text{Zn}^{2+}}$	$P_{\text{Ba}^{2+}}$
5 min.	1513,56	1800,00
15 min.	1513,56	3800,00
25 min.	2137,96	6466,66
35 min.	2137,96	9800,00
45 min.	2137,96	6466,66
6 min.	2511,88	9800,00
120 min.	2884,03	9800,00
180 min.	2884,03	9800,00

Los resultados expuestos en la Tabla XLII se encuentran representados en la Figura 48.

III.7.4) Estudio experimental de la cinética de fijación de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medios semiacuosos yodurados a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).
Sistema H_2O - acetona.

Igual que hemos venido haciendo en los apartados anteriores, en estas experiencias hemos utilizado un molibdato de circonio en forma amónica $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, obtenido por precipitación en disolución homogénea.

Para ello hemos preparado una disolución de Cd^{2+} y otra de Sr^{2+} de concentración $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en un medio semiacuoso complejante formado por INH_4 en concentración $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y acetona al 40%. Con los dos sistemas estudiados agua-metanol y agua-acetona, podemos saber aproximadamente el comportamiento de los cationes estudiados cuando se emplean alcoholes y cetona miscibles con el agua.

Hemos preparado las disoluciones de la siguiente manera:

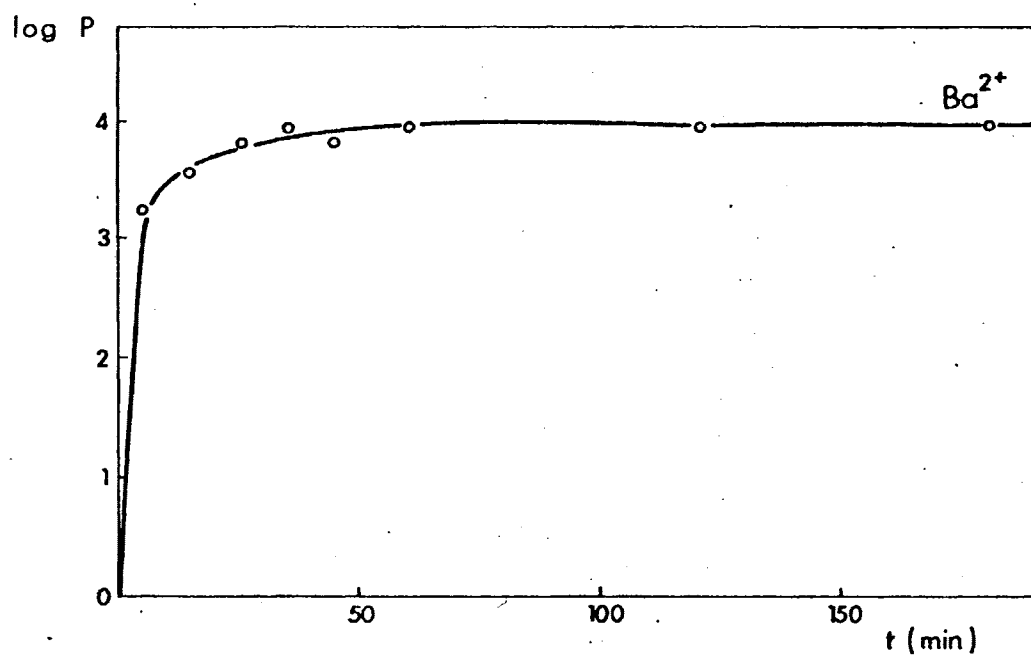
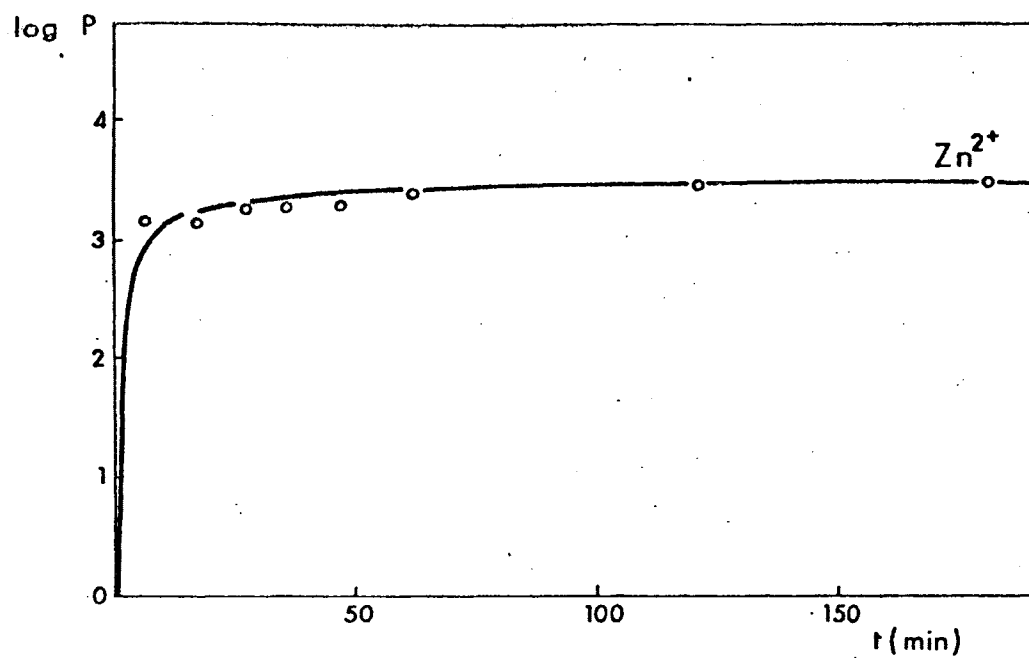


FIG. 48.- Cinética de fijación de cationes bivalentes sobre $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 al 40% de metanol y a pH tamponado 4,5.

SOLUCION DE Cd^{2+} 5 ml $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 10^{-2}M 1 ml INH_4 $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$

20 ml de tampón

 AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)

20 ml acetona

 H_2O c.s.p. 50 mlSOLUCION DE Sr^{2+} 5 ml $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 10^{-2}M 1 ml INH_4 $5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$

20 ml de tampón

 AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)

20 ml acetona

 H_2O c.s.p. 50 ml

Las disoluciones se ponen en contacto con 0,25 g de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en matraces aforados, agitándolas desde 5 minutos hasta 3 horas y dejándolas decantar durante una noche. Después se toman alícuotas de las soluciones sobrenadantes valorándolas con EDTA, utilizando NET como indicador.

Los resultados obtenidos se encuentran expuestos en la Tabla XLIII.

TABLA XLIII

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la variación, en función del tiempo de agitación, de los coeficientes de reparto de Cd^{2+} y Sr^{2+} sobre $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y acetona 40% a $\text{pH} = 4,5$ (tamponado).

t(agitación) min.	$P_{\text{Cd}^{2+}}$	$P_{\text{Sr}^{2+}}$
5 min.	306,33	445,16
15 min.	326,31	477,97
25 min.	326,31	477,97
35 min.	333,33	489,65
45 min.	347,94	499,30
60 min.	355,55	514,28
120 min.	371,43	540,74
180 min.	371,43	540,74

Los resultados expuestos en la Tabla XLIII se encuentran representados en la Figura 49.

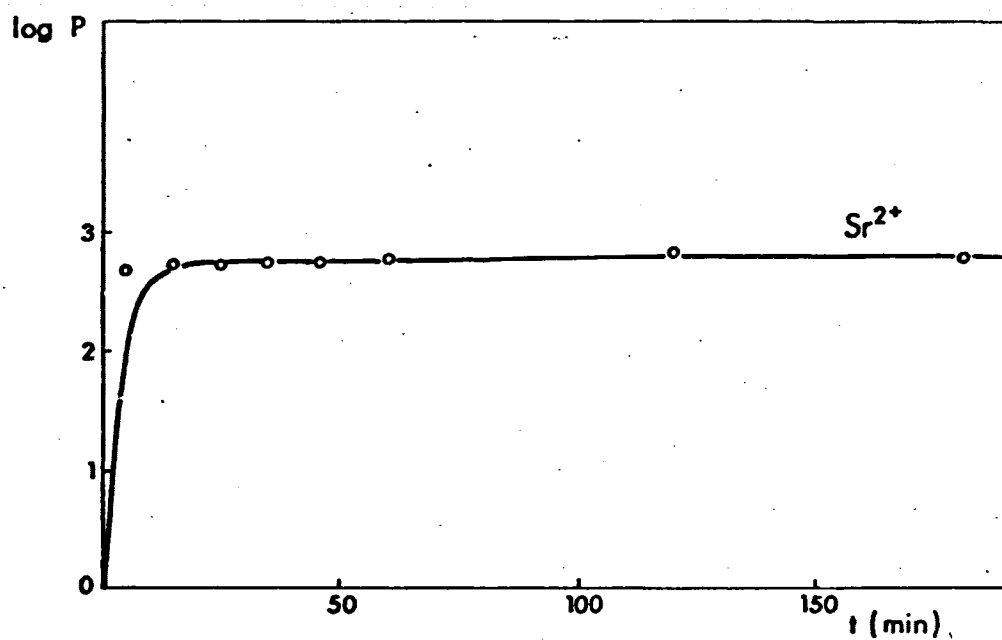
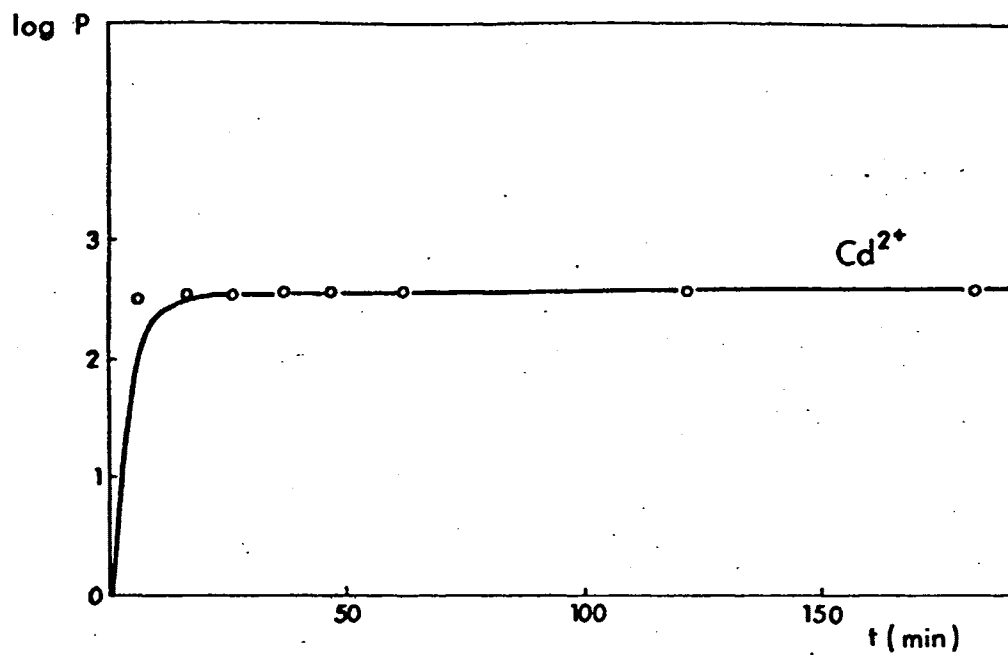


FIG. 49.- Cinética de fijación de cationes bivalentes sobre $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$ en medio INH_4 al 40% de acetona y a pH tamponado 4,5.

III.7.5) Discusión de los resultados obtenidos.

Como puede apreciarse a la vista de las Figuras 46, 47, 48 y 49, el equilibrio de intercambio de cationes estudiados sobre molibdato de circonio, obtenido por precipitación en disolución homogénea, ya sea en forma ácida o en forma amónica, se alcanza casi instantáneamente, lo cual puede ser consecuencia del pequeño tamaño de la partícula del producto sólido obtenido.

Nosotros al estudiar la variación de los coeficientes de reparto de los cationes empleando tiempos de agitación de una hora, hemos estado trabajando siempre en la parte recta de la curva cinética, es decir en condiciones de equilibrio, lo cual había sido deducido de experiencias realizadas por otros autores como hemos señalado anteriormente (171).

III.8) Estudio experimental de la elución cromatográfica individual de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de molibdato de circonio.

En este apartado exponemos las experiencias realizadas sobre la elución cromatográfica de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , en columnas cuya fase estacionaria está formada por molibdato de circonio obtenido por precipitación en disolución homogénea.

El principal problema que hemos tenido al utilizar el molibdato de circonio, es la gran pérdida de carga que se produce en las columnas, debido principalmente al pequeño tamaño de partícula del adsorbente. Esta dificultad puede eliminarse empleando tres procedimientos:

a) mezcla del molibdato de circonio con un producto poroso e inerte, b) aumento de la velocidad de paso, por aumento de la presión en la columna y c) mezcla del molibdato de circonio con un producto poroso e inerte y aumento de la velocidad de paso por la columna por aumento de la presión. Naturalmente el mejor de los tres procedimientos es el último de los mencionados, por lo que ha sido adoptado por nosotros en todas nuestras experiencias. La dificultad de dicha técnica consiste en no encontrar una sustancia porosa apropiada, e inerte al mismo tiempo, para disminuir la pérdida de carga por aumento de la porosidad de la columna cambiadora. Algunos autores emplean asbestos en polvo cuando utilizan fosfomolibdato amónico como adsorbente. Nosotros hemos pensado

que el polvo de vidrio puede dar buenos resultados, lo cual ha sido confirmado a lo largo de todas nuestras experiencias. Para ello trituramos trozos de tubo de vi-drio en un mortero de hierro, después lo tamizamos a un tamaño apropiado, lavamos cuidadosamente con ácido clorhídrico y agua destilada, obteniendo un polvo de tamaño de partícula bastante uniforme, que mezclado con el mo-libdato de circonio, da lugar a una masa pulverulenta, en la que las partículas de vidrio se rodean de partículas de molibdato de circonio, aumentando la porosidad de la columna y disminuyendo notablemente la pérdida de carga.

La presión en el interior de la columna se consigue conectándola con una bala de N_2 comercial, regulándola con ayuda de los manorreductores, para obtener el caudal apropiado de salida del efluyente por la columna.

La técnica de elución cromatográfica consiste, en primer lugar en equilibrar la columna, que estará formada por una cierta cantidad de cambiador, (en nuestro caso molibdato de circonio en forma amónica), mezclado íntimamente con polvo de vidrio. Esta operación es necesaria, pues se requiere tener el cambiador en las mis-mas condiciones en las que posteriormente se va a rea-

lizar la elución cromatográfica. El paso siguiente será fijar el catión (cuya concentración es conocida) en la cima de la columna, operación que requiere, de la misma forma que en la etapa de elución, llevar a cabo la medida de la velocidad de paso por la columna para regular el caudal. Una vez fijado el catión se hace pasar por la columna el eluyente elegido a una velocidad apropiada. El efluente va recogién^dose mediante un colector de fracciones, según va saliendo de la columna en fracciones de 20 gotas/tubo. Cada una de estas fracciones se valora con EDTA previamente factorizado, utilizando NET como indicador metalocrómico.

En nuestro caso hemos utilizado la técnica de separación por elución y cambio de eluyente, puesto que si se emplea el mismo en una mezcla de cationes, el que sale el último se encuentra muy diluido y la operación requiere más tiempo.

III.8.1) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} empleando columnas de $MoZr(NH_4^+)$ y INH_4 como eluyente, haciendo variar su concentración y la constante dieléctrica del medio.

En este apartado describimos una serie de experiencias encaminadas a realizar las eluciones de los cationes: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , primero individualmente para determinar las condiciones óptimas y después conjuntamente unos en presencia de los demás. Hemos tropezado con serios problemas desde el momento en que nos propusimos la meta de la elución simultánea de los cinco cationes, porque hay que controlar muchas variables; la primera de ellas es la masa de cambiador que va a utilizarse, así como la cantidad de polvo de vidrio que ha de añadirse para obtener una mezcla de mayor porosidad. Solo se consiguen fijar estas variables después de numerosas experiencias. Nosotros hemos utilizado de 0,25 a 1,5g de $MoZr(NH_4^+)$ y desde 0,75 a 4g de polvo de vidrio. Las condiciones óptimas para llevar a cabo la elución en lo que respecta a la columna están relacionadas con su altura, que debe ser aproximadamente diez veces la medida de su diámetro. Esto se ha conseguido, como veremos al final de nuestras experiencias, utilizando 1,5g de $MoZr(NH_4^+)$ y 4g de polvo de vidrio, obte-

niéndose una columna cuyas dimensiones son: 7,9 x 0,8 cm.

Es muy importante tener en cuenta que el molibdato de circonio presenta algunos problemas, como el de su transformación en el compuesto llamado "azul de molibdeno", que como hemos comprobado no posee ninguna capacidad de intercambio iónico.

La segunda variable a fijar es la velocidad de paso por la columna; es necesario regular el caudal, para que se puedan normalizar todas las operaciones que se realicen en ella, es decir que la velocidad de fijación de los cationes así como la de elución estén perfectamente determinadas. Después se regula el colector de fracciones para que recoja solo 20 gotas/tubo.

A partir de los resultados experimentales referentes a la variación de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados, en función de la concentración de sal amónica en disolución, hemos deducido cuál sería el eluyente más idóneo para realizar la elución de un catión determinado

En primer lugar hemos empleado INH_4 como eluyente, por las propiedades complejantes del ión I^- y que, como hemos visto en los apartados anteriores, ejerce una

gran influencia sobre el Cd^{2+} , menos sobre el Zn^{2+} y ninguna sobre el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , hecho que puede utilizarse para una futura elución conjunta de los cationes citados.

Todos los datos referentes tanto a las condiciones de la columna, como a las concentraciones de los cationes fijados, concentración de INH_4 y velocidades de fijación y elución se encuentran expuestas en la Tabla XLIV.

A la vista de los resultados expuestos en la Figura 18, puede desprenderse que el Sr^{2+} se eluirá fácilmente cuando se utilice una concentración de INH_4 1M, pues el valor de su coeficiente de reparto es muy bajo; por lo tanto elegimos esta concentración para realizar eluciones individuales de algunos de los cationes citados. En la Figura 50, se han representado las concentraciones de los cationes eluidos, (expresadas en unidades arbitrarias), en función de los mililitros de efluente, obteniéndose las correspondientes curvas de elución, en las que puede observarse que el 99% de la concentración inicial de los cationes, se recoge en muy pocos mililitros de efluente, lo cual es muy interesante para realizar separaciones cromatográficas, sobre todo de radioisótopos de vida corta.

TABLA XLIV

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de $MoZ(NH_4^+)$ utilizando INH_4 como eluyente, haciendo variar su concentración y la constante dieléctrica del medio

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm) ^(*) _x
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,65 mg	1,25ml/min	INH_4 2M	1,70ml/min	3ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,40 mg	0,95ml/min	INH_4 2M	1,00ml/min	3ml
Sr^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,87 mg	0,90ml/min	INH_4 2M	1,00ml/min	3ml
Cd^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	1,12 mg	0,65ml/min	INH_4 1M	0,50ml/min	3ml
Sr^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,87 mg	1,15ml/min	INH_4 1M	1,15ml/min	3ml
Cd^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	1,12 mg	0,60ml/min	INH_4 0,5M	0,50ml/min	3ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,65 mg	0,90ml/min	INH_4 0,5M	1,00ml/min	3ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	0,40 mg	0,75ml/min	INH_4 0,5M	0,95ml/min	4ml
Cd^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7x0,5cm	1,12 mg	0,90ml/min	INH_4 0,1M + + $ACOH/ACO^-$ + + Metanol (40%)	0,95ml/min	6ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	1,8x0,8cm	0,65 mg	0,75ml/min	INH_4 2M + + $ACOH/ACO^-$ + + Acetona (40%)	0,85ml/min	5ml

(*) (Vm)_x es el volumen de aparición del máximo del catión eluido.

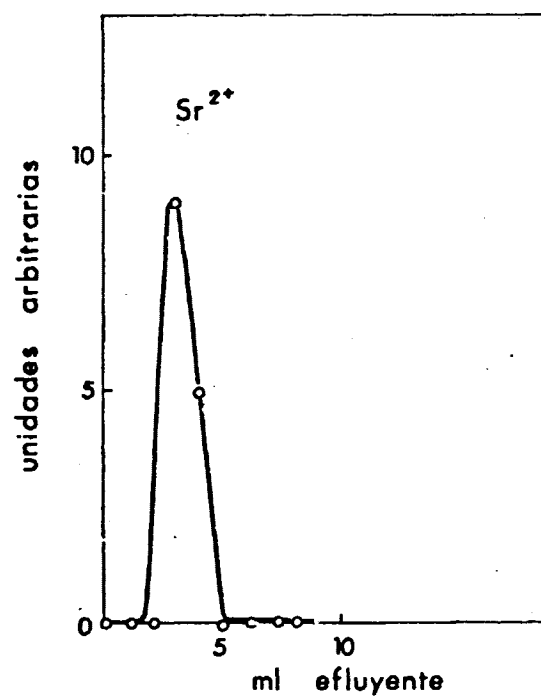
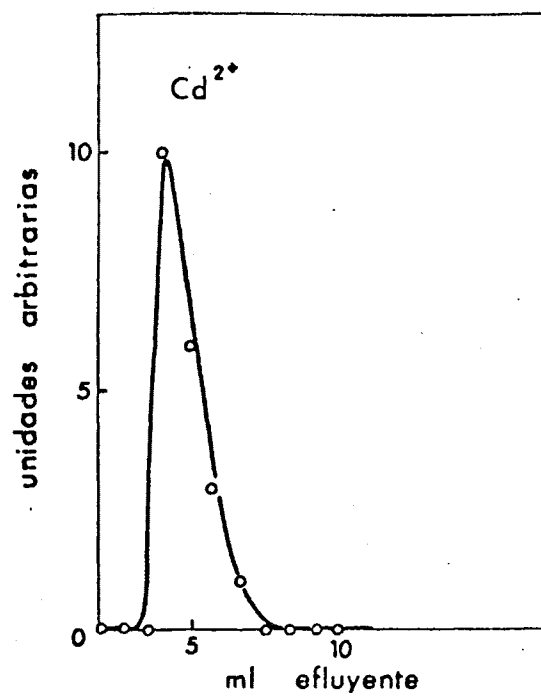


Fig. 50 .- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$, $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: INH_4 1M.

Hemos intentado eluir el Ba^{2+} utilizando la misma concentración de INH_4 en disolución, pero no hemos conseguido eluirlo en un volumen de 100ml, por lo que consideramos, pra el caso de nuestras experiencias, que no es necesario hacer pasar más eluyente pues el catión saldría muy diluido y el proceso sería extremadamente lento. De esta manera podremos separar el Cd^{2+} o el Sr^{2+} del Ba^{2+} utilizando INH_4 1M como eluyente en una elución simultánea de los mismos.

Después hemos querido comprobar qué efecto produciría un aumento grande de la concentración de INH_4 en disolución; para ello hemos empleado como eluyente INH_4 2M, que al poseer un efecto complejante y al contener el ión antagonista en elevada concentración, retrogradaría el correspondiente equilibrio de intercambio iónico. De esta manera hemos eluido el Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , estando representadas sus curvas de elución en la Figura 51, en la que puede observarse que las eluciones no son total - mente cuantitativas, no porque en realidad no se haya recogido toda la concentración inicial del catión, sino por cometer errores en la valoración complexométrica posterior, a causa del elevado valor de la fuerza iónica del medio.

Debido a que los valores de los coeficientes de

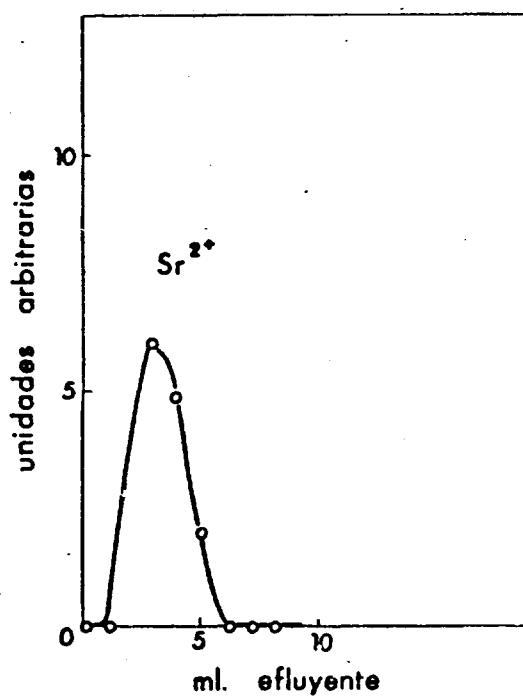
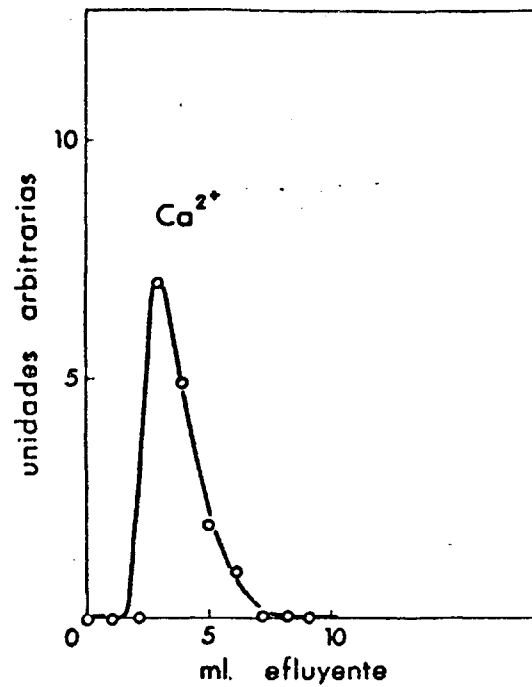
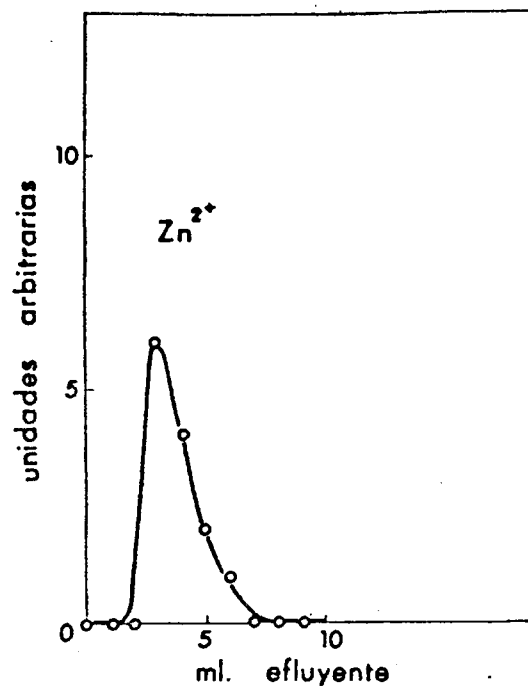


Fig. 51 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $Mo\ Zr(NH_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: INH_4 2M.

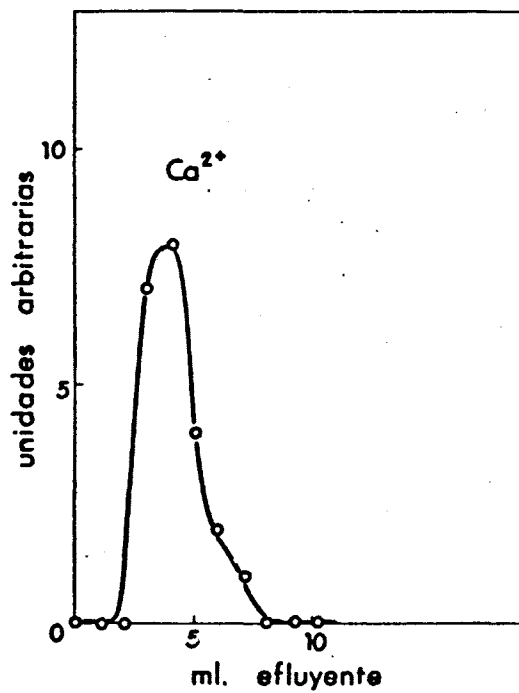
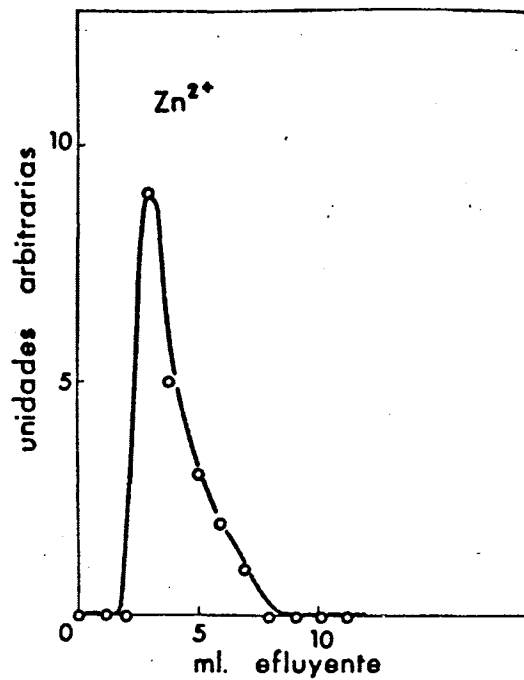
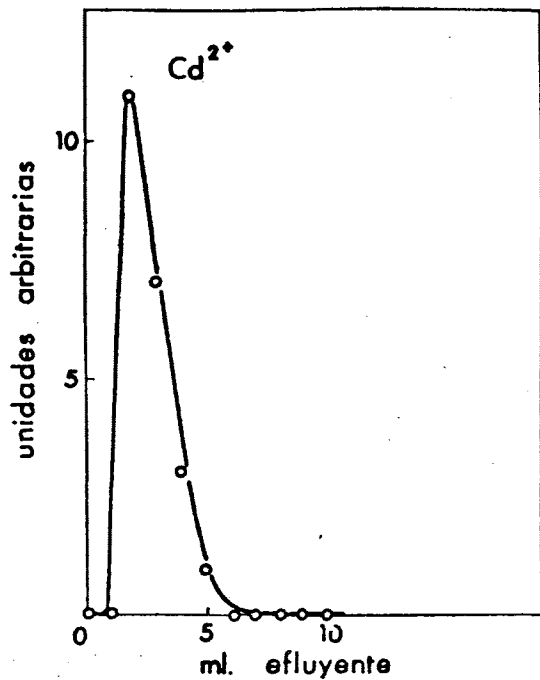


Fig. 52 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: INH_4 0,5 M.

reparto solo nos dan una idea aproximada de las condiciones óptimas de intercambio, es por lo que en la columna se obtienen resultados en las eluciones, que no están de acuerdo con lo previsto por las curvas de intercambio iónico. Esto es debido a que el método que se utiliza en el cálculo de los coeficientes de reparto es estático y el que se emplea en la elución cromatográfica es dinámico, y además las cantidades de cambiador empleadas en unas y otras experiencias son diferentes. Por todo esto muchas veces no utilizamos unas concentraciones de eluyente que, por las previsiones teóricas, son las óptimas para llevar a cabo las eluciones. Por otra parte no es necesario emplear todas las concentraciones de sales amónicas estudiadas, sino solo aquellas para las que un catión pueda ser eluido en presencia de los demás.

Hemos continuado nuestras experiencias utilizando INH_4 0,5N para eluir el Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ca^{2+} ; las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 52, en la que puede observarse que se eluyen cuantitativamente en muy pocos mililitros de efluente. El Ba^{2+} no puede recogerse en un volumen de efluente menor de 100 ml, por lo que puede separarse en presencia de los demás empleando esta concentración de INH_4 como eluyente.

También hemos empleado INH_4 0,25M, pero se eluyen muy mal el Zn^{2+} , Cd^{2+} y Sr^{2+} por lo que hemos representado sus curvas de elución correspondientes. Hemos podido comprobar a lo largo de nuestras experiencias que cuando los coeficientes de reparto tienen un valor superior a 10, los cationes no pueden recogerse en un volumen de 100 ml, por lo tanto siempre hemos escogido unas concentraciones de eluyente, para las que los coeficientes de reparto de los cationes estudiados tengan valores inferiores al límite. Este hecho puede utilizarse para hacer separaciones de grupos de cationes que no se eluyen de los demás en ciertas condiciones, como puede ser una concentración determinada de INH_4 .

A continuación hemos variado la constante dieléctrica del medio, por adición de algún disolvente orgánico y así hemos eluido el Cd^{2+} con INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%). Hemos elegido este eluyente pues según la Figura 22, el coeficiente de reparto de este catión es muy bajo y muy diferente al del Zn^{2+} . La curva de elución correspondiente se encuentra representada en la Figura 53, en la que puede observarse que se recoge el 99% de la concentración del catión y en pocos mililitros de efluente. Ninguno de los demás cationes se eluyen con este eluyente, por lo que podemos emplearlo para separar el Cd^{2+} de todos los demás en una elución conjunta.

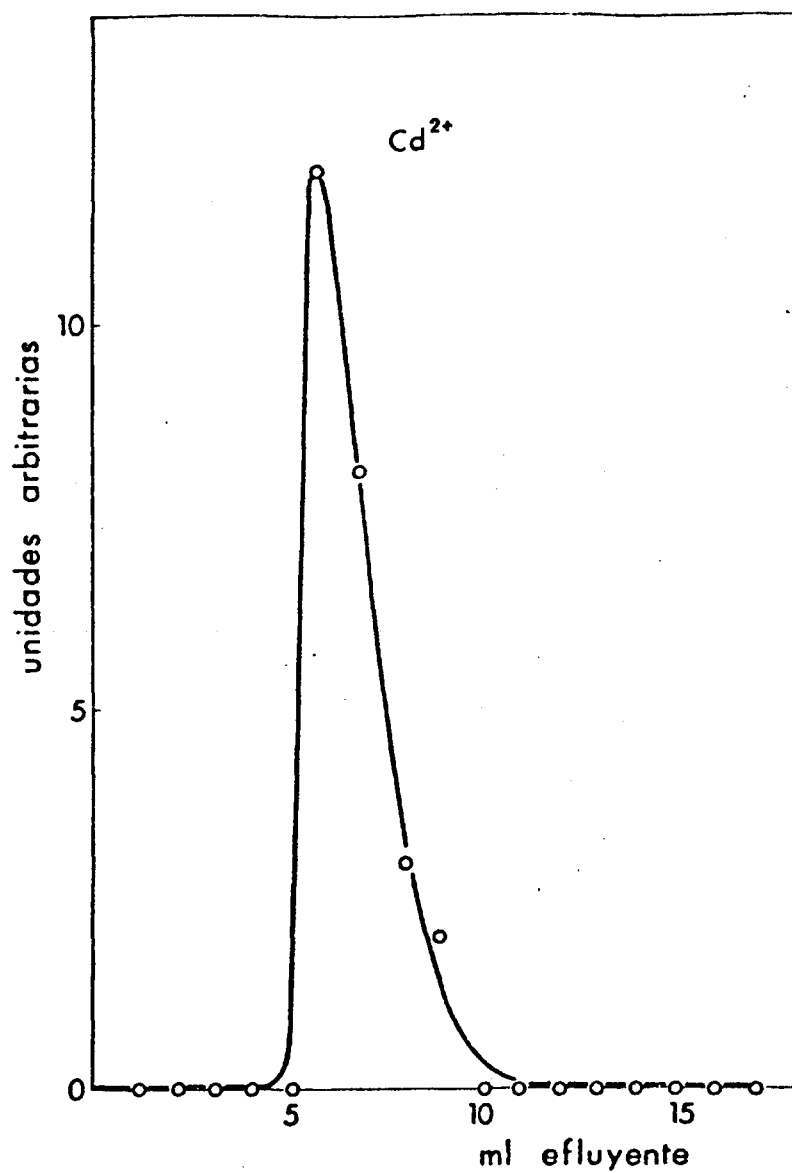


FIG. 53.- Curva de elución.
Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$, $6,7 \times 0,5$ cm.
Eluyente: INH_4 0,1 M + $\text{Ac OH} / \text{Ac O}^-$ 0,1 M, pH= 4,5 + Meta-
nol (40 %).

También hemos conseguido eluir el Zn^{2+} utilizando como eluyente INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH=4,5) + acetona (40%); su curva de elución se encuentra representada en la Figura 54, en la que puede observarse que la elución no es totalmente cuantitativa, pero como con este eluyente no se ha conseguido eluir el Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , podrá utilizarse para su elución conjunta.

Esta elución ha sido muy difícil; para llevarla a cabo hemos tenido que disminuir la cantidad de matriz cambiadora, lo que implica una menor longitud de la columna y aumentar la concentración de INH_4 hasta 2M, para desplazar convenientemente el equilibrio de intercambio iónico. Hemos utilizado diversas concentraciones de INH_4 y disolvente orgánico para eluir el Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} tales como:

INH_4 $1,0 \cdot 10^{-2}$ M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) +
+ metanol (40%)

INH_4 $5,0 \cdot 10^{-1}$ M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) +
+ metanol (20%)

INH_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) +
+ etanol (20%)

INH_4 $1,0 \cdot 10^{-2}$ M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) +
+ etanol (20%)

INH_4 $1,0 \cdot 10^{-1}$ M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) +
+ etanol (20%)

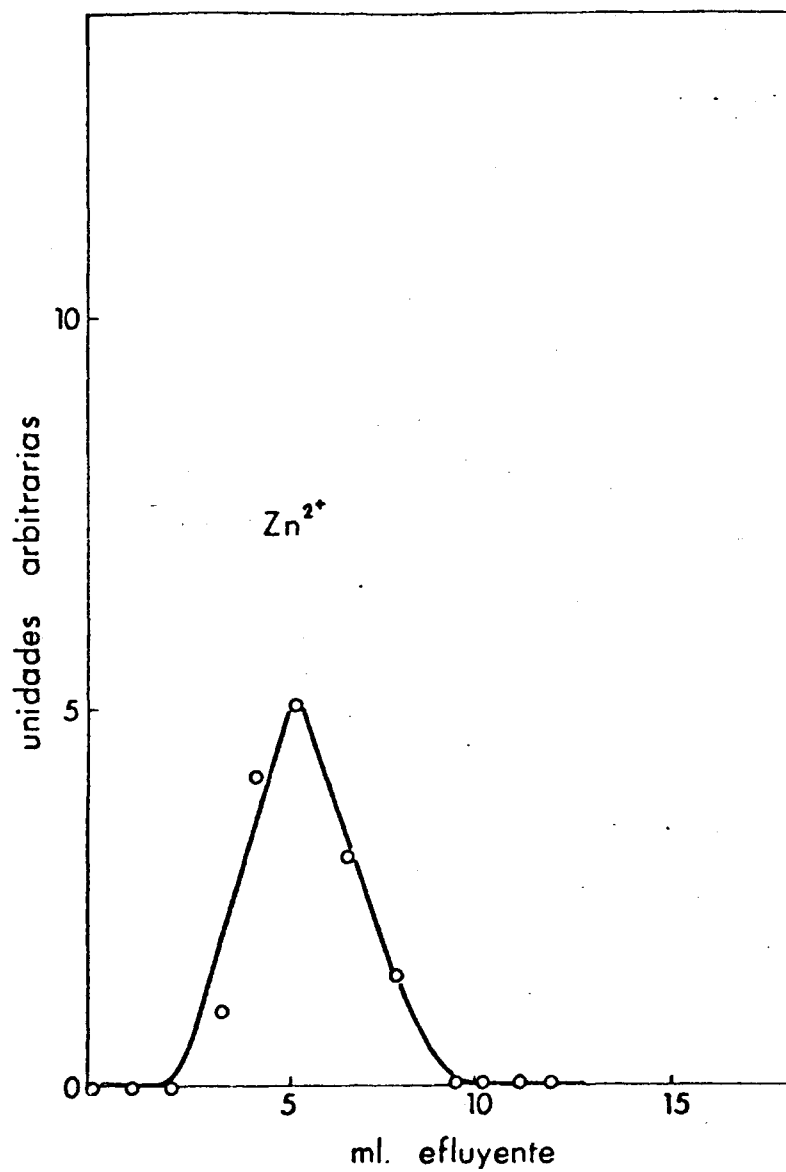


Fig. 54 .- Curva de elución
Columna: 0,25 g. $MoZr(NH_4^+)$; $1,8 \times 0,8$ cm.
Eluyente: INH_4 2 M + $AcOH/AcO^-$ 0,1M pH= 4,5 +
+ Acetona (40 %)

INH_4 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ + tampón AcOH/AcO^- $0,1 \text{M}$ ($\text{pH} = 4,5$) +
+ propanol-2 (60%)

INH_4 $2,5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ + tampón AcOH/AcO^- $0,1 \text{M}$ ($\text{pH} = 4,5$) +
+ acetona (20%)

INH_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ + tampón AcOH/AcO^- $0,1 \text{M}$ ($\text{pH} = 4,5$) +
+ acetona (40%)

pero no hemos conseguido llevar a cabo eluciones cuantitativas de los citados cationes, por lo que no hemos hecho una representación de las correspondientes curvas de elución.

De todo lo anteriormente expuesto, podemos deducir que debemos emplear INH_4 $0,1 \text{M}$ + tampón AcOH/AcO^- $0,1 \text{M}$ ($\text{pH} = 4,5$) + metanol (40%) como eluyente si queremos separar el Cd^{2+} y INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- $0,1 \text{M}$ ($\text{pH} = 4,5$) + acetona (40%), para separar el Zn^{2+} de los demás cationes, cuando llevemos a cabo una elución simultánea de los mismos.

III.8.2) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ empleando como eluyente ClNH_4

A partir de los resultados experimentales referentes a la variación de los coeficientes de reparto de los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} , Ca^{2+} ,

Sr^{2+} y Ba^{2+} , expuestos en figuras anteriores, deducimos las condiciones óptimas para llevar a cabo su elución en columnas formadas por molibdato de circonio, (en forma amónica intercambiable).

En efecto, como puede apreciarse en la Figura 17, el Ca^{2+} tiene unos coeficientes de reparto muy bajos para concentraciones de ClNH_4 comprendidas entre 1,0 y $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Por tanto elegimos en primer lugar como eluyente ClNH_4 1M por ser la concentración óptima, para poder hacer separaciones conjuntas de los cationes citados anteriormente. Todos los datos referentes tanto a la columna, como a la masa de cationes a fijar y eluir, concentración del eluyente, velocidades de fijación y elución y volumen de aparición del máximo de concentración del catión eluido, se encuentran expuestos en la Tabla XLV.

Utilizando ClNH_4 1M como eluyente hemos conseguido eluir el Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} ; el Ba^{2+} por el contrario no puede recogerse en un volumen inferior a 100 ml, por lo que para el caso de nuestras experiencias consideramos que dicho catión no se eluye en nuestras condiciones de trabajo. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 55, en la que puede observarse que se recoge el 99% de la concen-

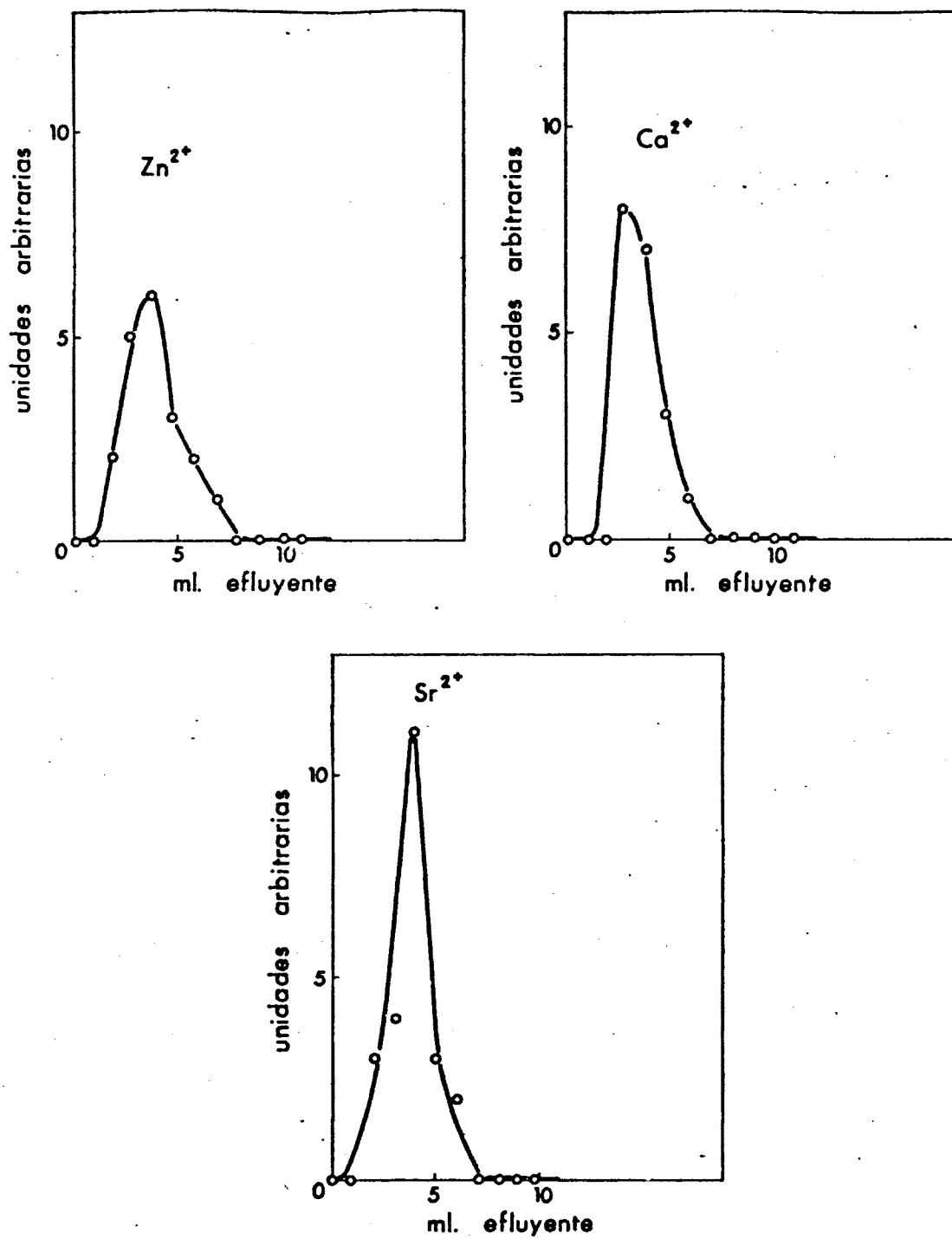


Fig. 55 - Curvas de elución.
Columna: 1 g Mo Zr (NH₄⁺); 4,8 × 0,8 cm.
Eluyente: Cl NH₄ 1M.

TABLA XLV

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ empleando como eluyente ClNH_4 a distintas concentraciones

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(V_m)x
Zn^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,65 mg	0,85ml/min	ClNH_4 1M	0,75ml/min	4 ml
Ca^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,40 mg	0,95ml/min	ClNH_4 1M	1,00ml/min	3 ml
Sr^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,87 mg	0,75ml/min	ClNH_4 1M	0,95ml/min	4 ml
Zn^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 8cm	0,65 mg	0,80ml/min	ClNH_4 0,5M	0,75ml/min	5 ml
Ca^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,40 mg	0,85ml/min	ClNH_4 0,5M	0,85ml/min	5 ml
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,90ml/min	ClNH_4 0,1M + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,75ml/min	4 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	0,95ml/min	ClNH_4 0,1M + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,80ml/min	2 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,87 mg	0,85ml/min	ClNH_4 0,1M + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,80ml/min	4 ml
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,75ml/min	ClNH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	1,00ml/min	3 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	0,95ml/min	ClNH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,85ml/min	4 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,87 mg	0,85ml/min	ClNH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,90ml/min	5 ml
Ba^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,13 mg	0,80ml/min	ClNH_4 3M	0,90ml/min	4 ml

tración inicial del catión fijado, es decir que las eluciones son prácticamente cuantitativas. Como el volumen de aparición del máximo de concentración de los cationes es aproximadamente igual, deducimos que es imposible la separación de uno en presencia de los demás, en nuestras condiciones de trabajo.

Por otra parte hemos elegido como eluyente ClNH_4 0,5M, puesto que para esta concentración también el Ca^{2+} tiene un coeficiente de reparto muy bajo; su curva de elución así como la del Zn^{2+} se encuentra representada en la Figura 56 en la que puede observarse que aunque las eluciones son cuantitativas, los que se obtienen son un poco más anchos, apreciándose que el Ba^{2+} tampoco se eluye en estas condiciones. Por el mismo motivo expuesto anteriormente, como el volumen de efluente al cual aparecen los máximos de concentración es de 5ml para el Zn^{2+} y Ca^{2+} , en estas condiciones de trabajo será imposible su separación conjunta.

Como no puede resolverse la separación conjunta de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} utilizando los eluyentes anteriormente mencionados, hemos disminuido el pH de los mismos, utilizando ClNH_4 0,1M + ClH $5 \cdot 10^{-3}$ M, puesto que a la vista de la Figura 15 al disminuir el valor del pH, se produce una disminución de los coeficientes de reparto, exis

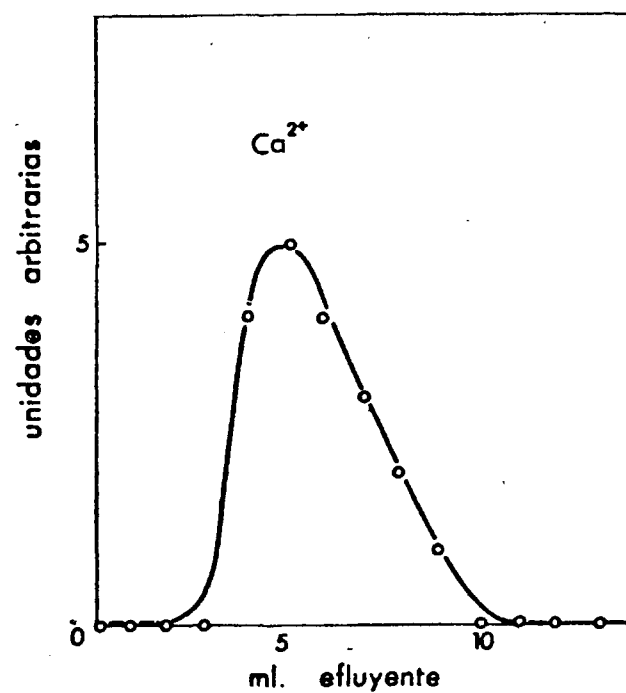
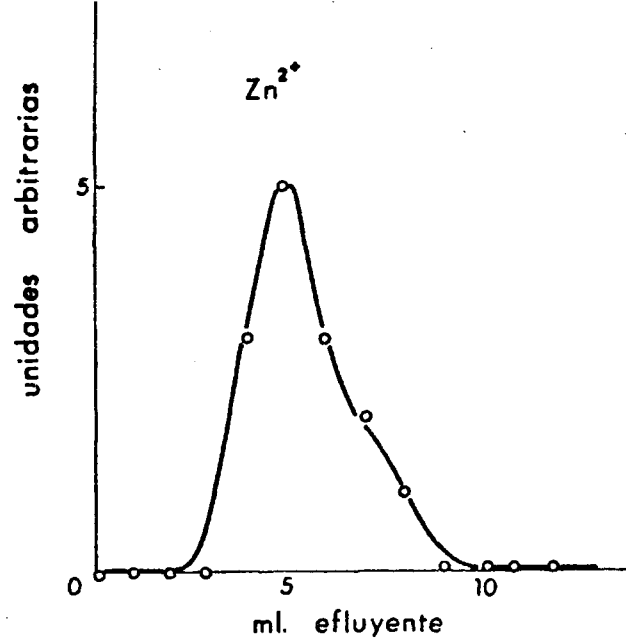


Fig. 56.- Curvas de elución.
 Columna: 1 g $MoZr(NH_4^+)$; $4,8 \times 0,8$ cm.
 Eluyente: $ClNH_4$ 0,5 M.

tiendo mayores posibilidades para su separación. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 57, en la que puede observarse que los cationes se eluyen cuantitativamente, pero los picos de elución se solapan, por lo que con este eluyente tampoco podrán separarse uno en presencia de los demás. El Ba^{2+} no se eluye en estas condiciones.

Siguiendo con la idea de lograr una separación total de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , hemos elegido como eluyente ClNH_4 $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ que es otra de las concentraciones apropiadas y deducida de los factores de separación, rebajando también el pH al añadir ClH $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 58, en la que puede observarse que el Zn^{2+} y el Ca^{2+} se eluyen cuantitativamente, pero el Sr^{2+} no, debido a que su coeficiente de reparto para esta concentración de ClNH_4 tiene un valor muy superior a 10 y como habíamos dicho anteriormente, es muy difícil su elución. Como el volumen al que aparece el máximo de concentración del catión, es prácticamente igual para los tres, no podrán separarse unos en presencia de los otros. El Ba^{2+} tampoco se eluye utilizando esta concentración de ClNH_4 .

Para conseguir la elución del Ba^{2+} , hemos utilizado una concentración muy grande de sal amónica, es de-

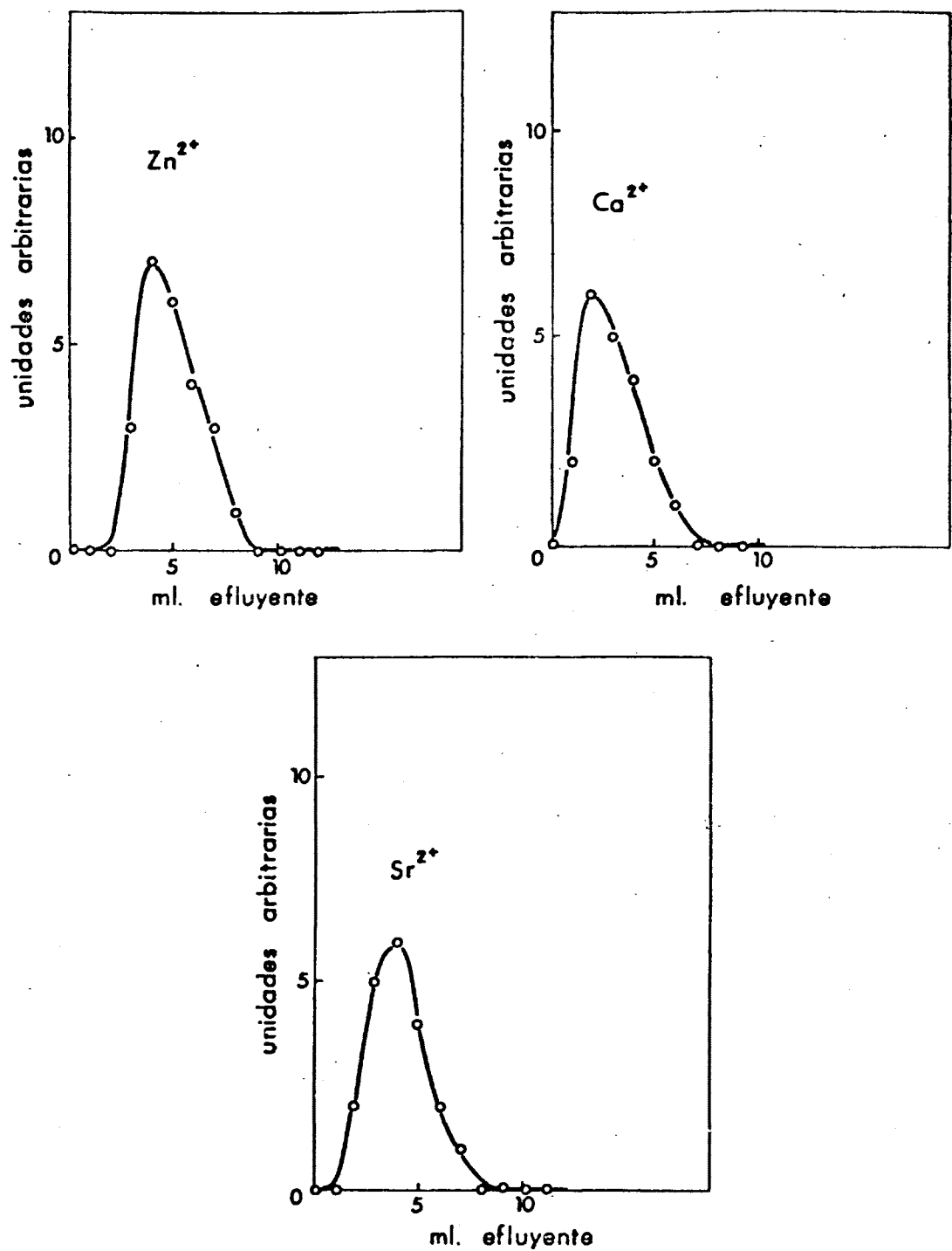


Fig. 57.- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g Mo Zr (NH_4^+); $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: Cl NH_4 0,1 M + Cl H $5 \cdot 10^{-3}$ M.

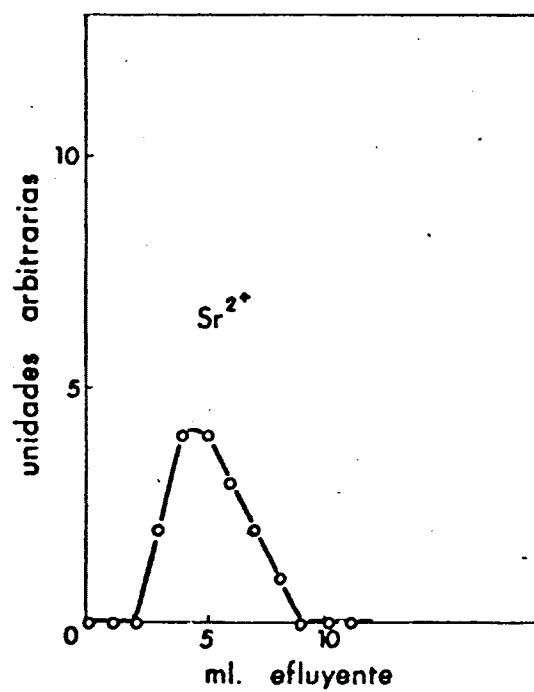
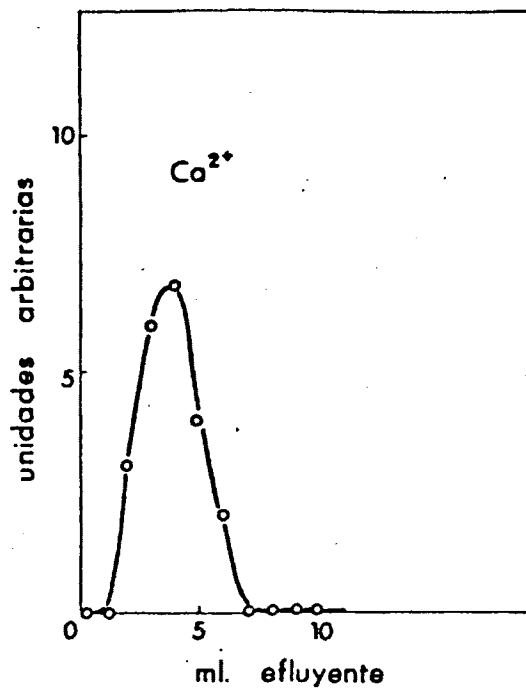
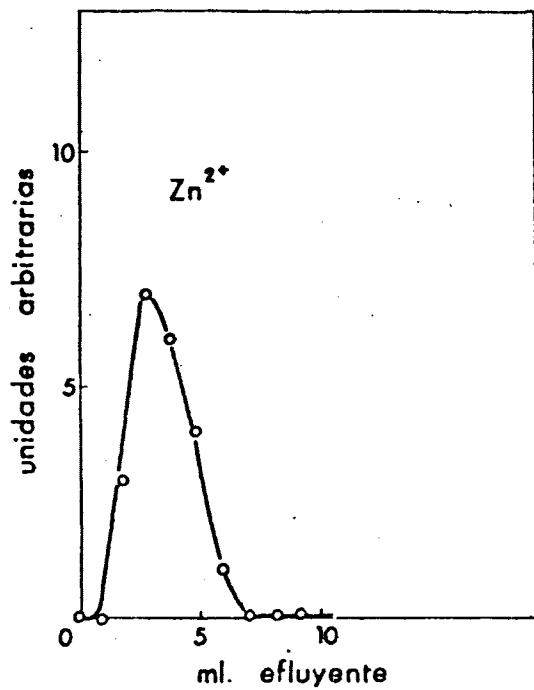


Fig. 58 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $Mo Zr(NH_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $ClNH_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ M ClH $5 \cdot 10^{-3}$ M.

cir ClNH_4 3M obteniendo un pico de elución representado en la Figura 59 en muy pocos mililitros, pero su valoración con EDTA presentaba dificultades debido a que la gran fuerza iónica existente no permitía una clara apreciación del viraje del indicador; para evitar esto ha sido necesario eliminar el exceso de sal amónica, destruyéndolas evaporando a sequedad con NO_3H concentrado.

También hemos empleado los siguientes eluyentes:

ClNH_4 0,25M

ClNH_4 0,20M

ClNH_4 0,15M

ClNH_4 0,10M

ClNH_4 10^{-2}M

ClNH_4 10^{-3}M

ClNH_4 10^{-2}M + ClH $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$

pero con ninguno de ellos hemos logrado obtener eluciones cuantitativas de los cationes citados.

De todo lo anteriormente expuesto deducimos que con ClNH_4 3M como eluyente, se podrá eluir el Ba^{2+} y utilizando cualquiera de las otras concentraciones se podrán eluir el Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , pero no se logrará su separación conjunta.

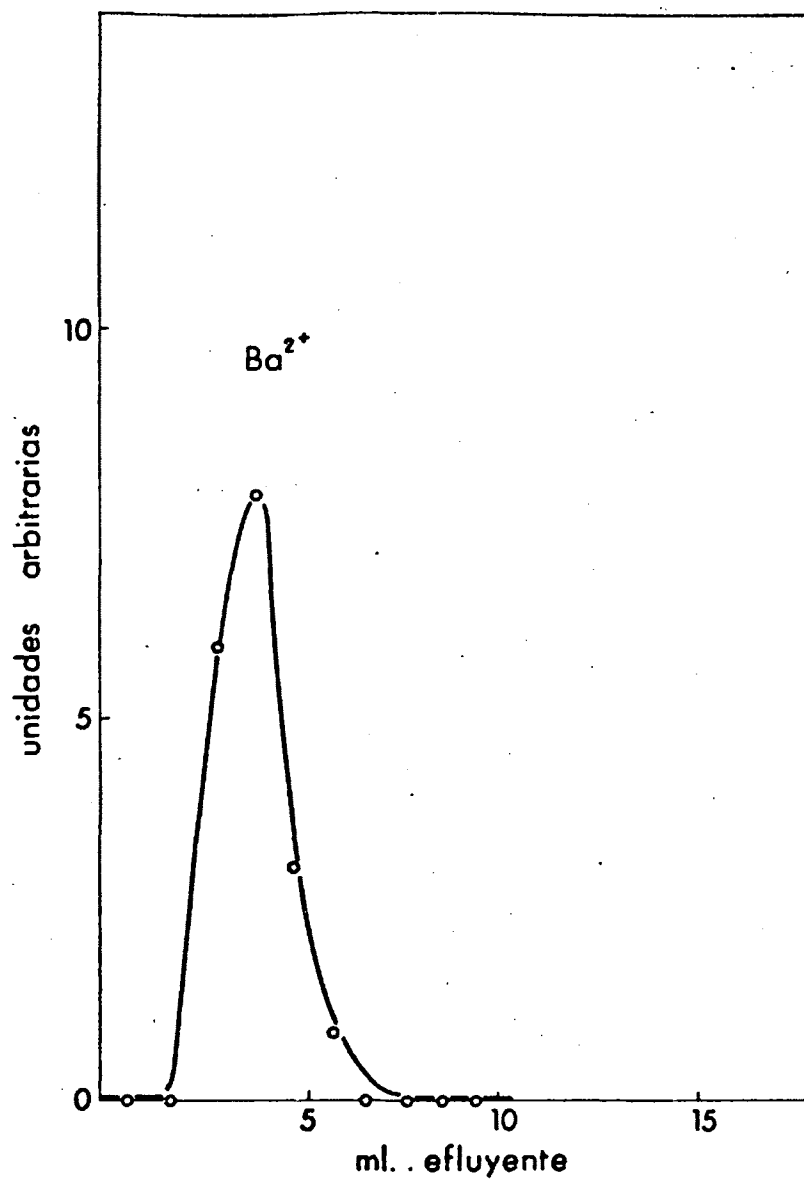


Fig. 59 .- Curva de elución.

Columna : 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.

Eluyente : ClNH_4 3M.

III.8.3) Estudio experimental de la elución cromatográfica de Zn^{2+} y Ca^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{H}^+)$ empleando ClH como eluyente.

Debido a que nuestro problema se va centrando en la separación de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , puesto que para los otros cationes estudiados Cd^{2+} y Ba^{2+} ya hemos encontrado un eluyente apropiado, es por lo que en este apartado estudiamos la elución de Zn^{2+} y Ca^{2+} en micro columnas de molibdato de circonio en forma ácida ($\text{MoZr}(\text{H}^+)$) utilizando ClH como eluyente, pues éste rebaja los coeficientes de reparto de los cationes. Todos los datos referentes tanto a la columna como a la masa de cationes a fijar y eluir, velocidades de fijación y elución, concentración del eluyente y volumen de aparición del máximo de concentración del catión eluido, se encuentran expuestos en la Tabla XLVI.

Primeramente hemos elegido como eluyente ClH 0,15M y después ClH 0,05M para eluir el Zn^{2+} y el Ca^{2+} ; las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 60, en la que puede observarse que el volumen al que aparece el máximo de concentración del catión es igual para los dos, por lo que será imposible hacer una separación conjunta de los mismos. Hay que tener en cuenta que al utilizar como cambiador molibda-

TABLA XLVI

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en columnas de $MoZr(H^+)$ utilizando como eluyente ClH a distintas concentraciones.

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(V _m)x
Zn^{2+}	1g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	9,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,75ml/min	ClH 0,15M	0,70ml/min	3 ml
Ca^{2+}	1g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	9,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,95ml/min	ClH 0,15M	0,95ml/min	4 ml
Zn^{2+}	1g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	9,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,85ml/min	ClH 0,05M	0,90ml/min	3 ml
Ca^{2+}	1g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	9,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,90ml/min	ClH 0,05M	0,75ml/min	3 ml

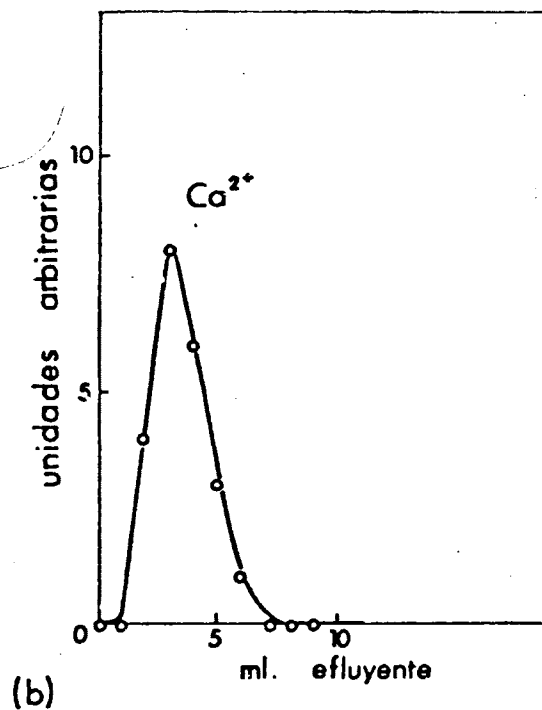
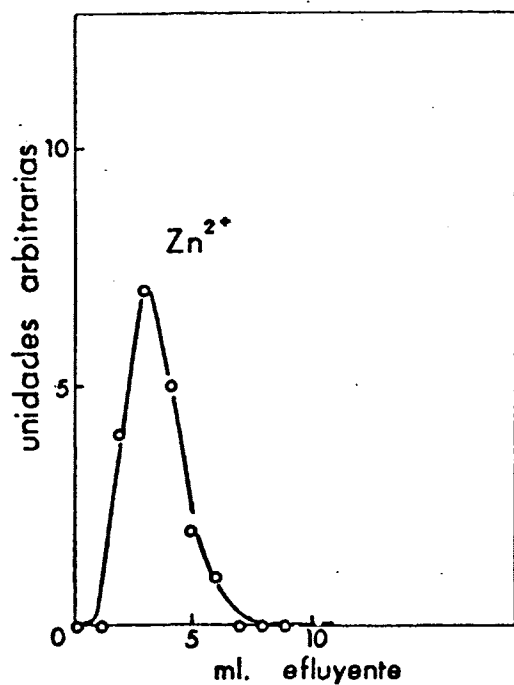
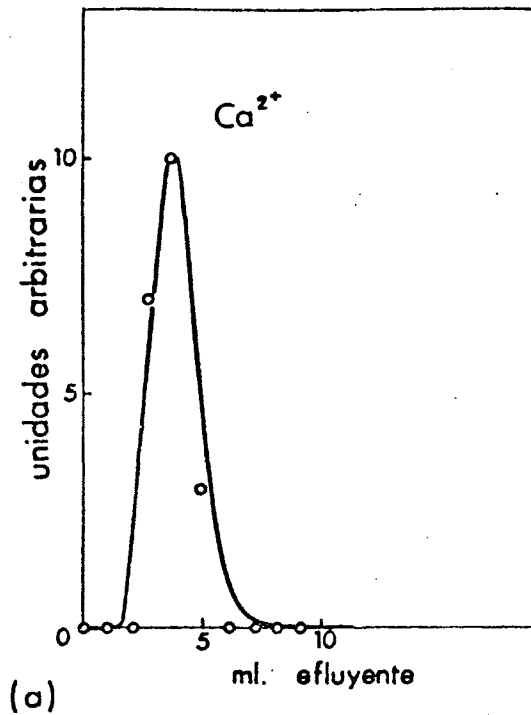
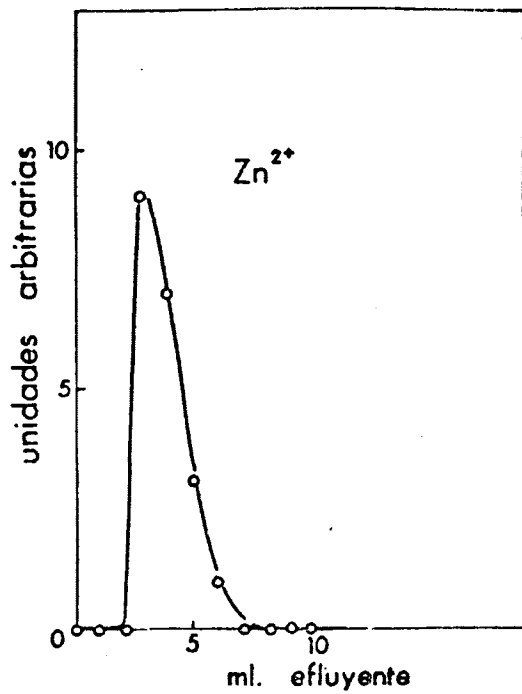


Fig. 60.- Columna: Curvas de elución.
 Columna: 1g Mo $Zr(NH_4^+)$; $9,8 \times 0,5$ cm
 Eluyente : a) ClH 0,15 M
 b) ClH 0,05M

to de circonio en forma ácida y como eluyente ClH, se obtiene el llamado "azul de molibdeno", que impide las eluciones de los cationes, pués como ya habíamos dicho anteriormente no presenta propiedades cambiadoras.

En resumen, podemos decir que utilizando como eluyente ClH no pueden separase conjuntamente el Zn^{2+} y el Ca^{2+} .

III.8.4) Estudio experimental de la elución cromato-
gráfica de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por elu-
ción en columnas de $MoZr(NH_4^+)$, empleando co-
mo eluyente NO_3NH_4 y $NO_3NH_4 + NO_3H$ a distin-
tas concentraciones.

En este apartado hemos deducido, a partir de los valores obtenidos mediante las curvas de intercambio iónico que se encuentran expuestas en la Figura 16, las condiciones óptimas para llevar a cabo las eluciones de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Como es muy difícil encontrar la concentración justa de sal amónica, necesaria para que sólo se eluya un catión en presencia de los demás, hemos considerado diferentes apartados, según se modifiquen las concentraciones de NO_3NH_4 o de la mezcla NO_3NH_4 y NO_3H en el eluyente.

III.8.4.1) Empleo de NO_3NH_4 a distintas concentraciones como eluyente.

En primer lugar hemos elegido como eluyente NO_3NH_4 1M, porque según puede apreciarse en la Figura 16, el valor del coeficiente de reparto del Zn^{2+} es muy bajo, por lo que podría pensarse que sería una concentración óptima para poder eluir el Zn^{2+} , cuando se encuentra junto al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Todos los parámetros de la columna, como masa de cationes a fijar y eluir, velocidades de fijación y elución, concentración del eluyente y volumen de aparición del máximo de concentración del catión estudiado, se encuentran expuestos en la Tabla XLVII.

Al realizar las eluciones de los cationes citados anteriormente, utilizando NO_3NH_4 1M como eluyente, hemos obtenido las curvas de elución que se encuentran representadas en la Figura 61, en la que como puede apreciarse los volúmenes de aparición de los máximos de las concentraciones del Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} salen al mismo valor, por lo que no cabe esperar que puedan separarse en una elución simultánea. El Ba^{2+} no se eluye en estas condiciones.

Seguidamente hemos elegido como eluyente NO_3NH_4 0,5M, puesto que como puede observarse a partir de las curvas de intercambio iónico, debido a que el factor de sepa-

TABLA XLVII

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} en columnas de $MoZr(NH_4^+)$,
empleando como eluyente NO_3NH_4 a distintas concentraciones

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm)x
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,65 mg	0,95ml/min	NO_3NH_4 1M	0,90ml/min	3 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,40 mg	0,80ml/min	NO_3NH_4 1M	0,85ml/min	4 ml
Sr^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,87 mg	0,60ml/min	NO_3NH_4 1M	0,50ml/min	5 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,65 mg	0,75ml/min	NO_3NH_4 0,5M	0,70ml/min	4 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	0,40 mg	0,85ml/min	NO_3NH_4 0,5M	0,90ml/min	5 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,45ml/min	NO_3NH_4 0,1M	0,35ml/min	4 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	0,30ml/min	NO_3NH_4 0,1M	0,35ml/min	2 ml

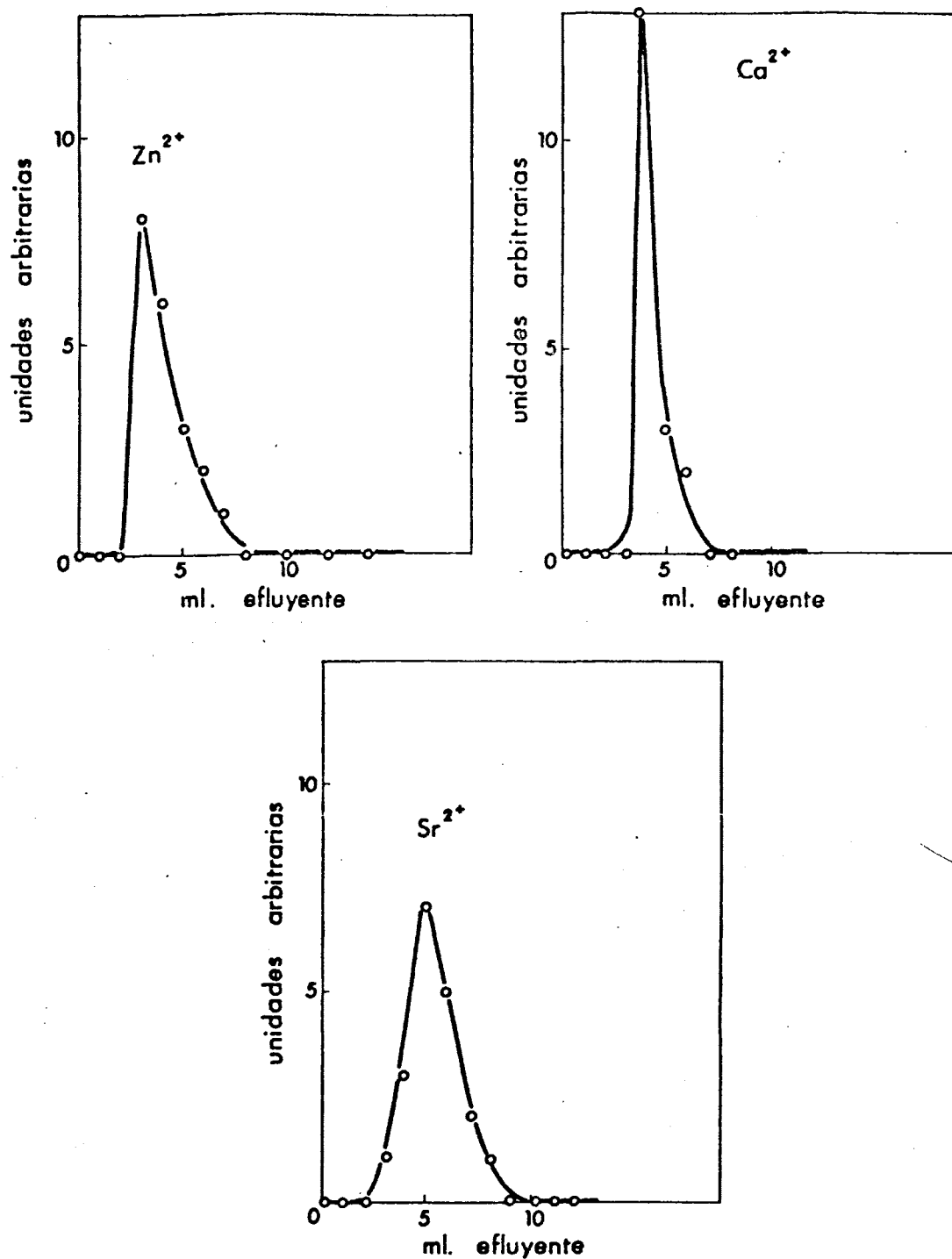


Fig. 61 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g Mo Zr (NH₄⁺) ; 4,8 × 0,8 cm.
 Eluyente : NO₃ NH₄ 1M.

ración de Zn^{2+} - Ca^{2+} es mayor, podríamos pensar que se lograría su separación. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 62, en la que como puede observarse existe muy poca diferencia en el volumen de aparición del máximo de concentración de los cationes, por lo que será prácticamente imposible su separación conjunta en estas condiciones. El Ba^{2+} se retiene totalmente con este eluyente.

A continuación hemos utilizado como eluyente NO_3NH_4 0,1M para realizar la separación de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} . El Sr^{2+} no se eluye en estas condiciones; las curvas de elución correspondientes al Zn^{2+} y Ca^{2+} se encuentran representadas en la Figura 63, en la que puede observarse que el volumen de aparición del máximo de concentración de los cationes eluidos es muy parecido, por lo tanto los picos se solaparían y sería imposible separar dichos cationes. El Ba^{2+} no se eluye en estas condiciones.

De todo lo expuesto en este apartado, podemos decir que hemos encontrado un eluyente, NO_3NH_4 0,1M, que no eluye al Sr^{2+} , por lo que puede separarse del Zn^{2+} y Ca^{2+} y eluirse más tarde con cualquiera de los otros eluyentes del Sr^{2+} estudiados en éste y otros apartados.

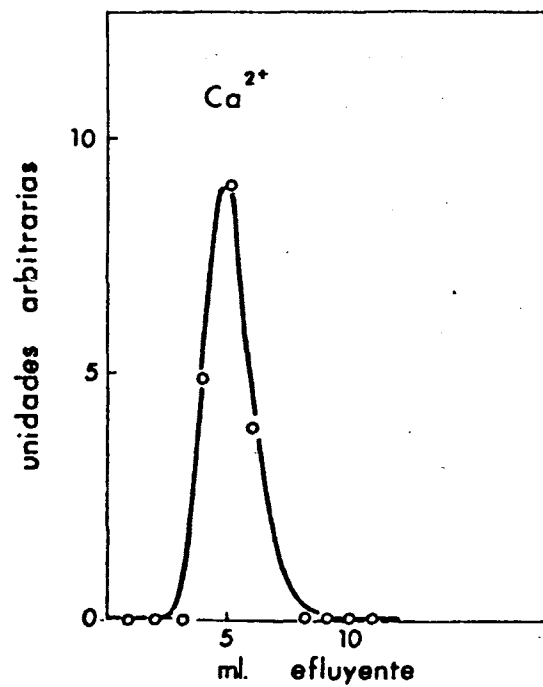
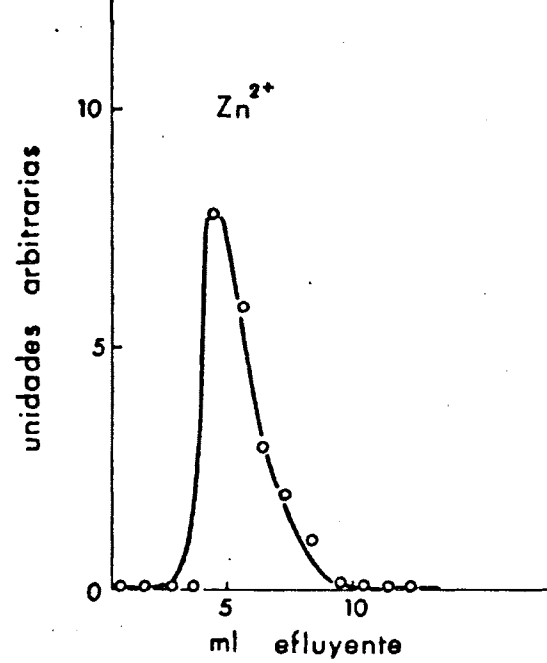


Fig. 62 .- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $Mo\ Zr(NH_4^+)$, $4,8 \times 0,8$ cm.
 Eluyente: $NO_3\ NH_4$ 0,5M.

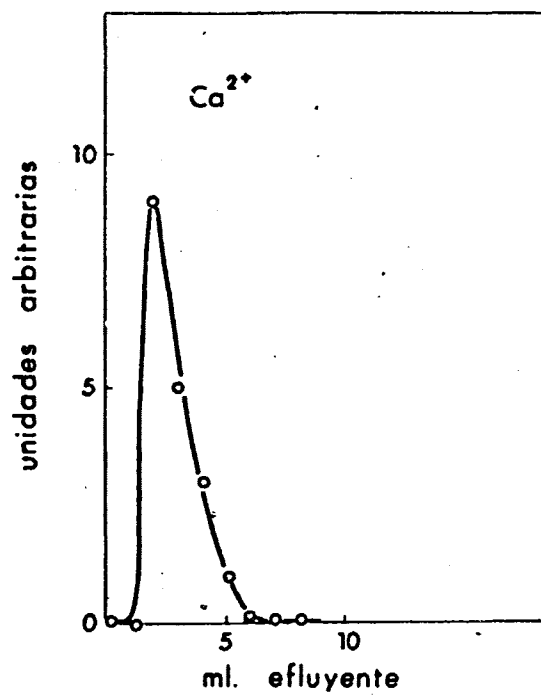
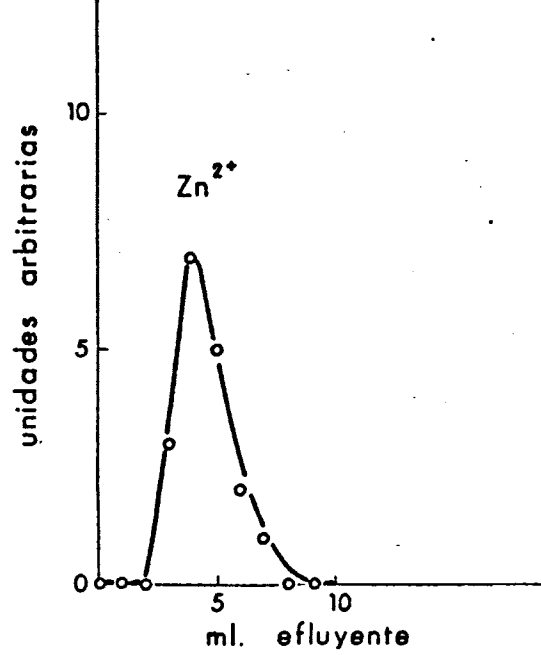


Fig. 63.- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$, $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ 0,1M.

III.8.4.2) Empleo de NO_3NH_4 + NO_3H a distintas concentraciones como eluyente.

En este apartado hemos querido estudiar el efecto que produce un aumento de la concentración de NO_3H en las curvas de elución de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , manteniendo constante la concentración de NO_3NH_4 . Al igual que en los casos anteriores, todos los parámetros referentes tanto a la columna, como al cambiador, masa de cationes a fijar y eluir, velocidades de fijación y elución, concentración del eluyente y volumen de aparición de los máximos de concentración de los cationes eluidos, se encuentran expuestos en la Tabla XLVIII.

En primer lugar, hemos elegido como eluyente NO_3NH_4 0,2M + NO_3H $5 \cdot 10^{-2}$ M, comprobando que en estas condiciones es imposible eluir el Ba^{2+} . Las curvas de elución correspondientes al Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} se encuentran representadas en la Figura 64, en la que puede apreciarse que el efecto que produce la adición de NO_3H en el eluyente, se traduce por una disminución de la afinidad del cambiador por los cationes y por lo tanto los picos salen un poco desplazados hacia la izquierda.

Después hemos mantenido fija la concentración de NO_3NH_4 0,2M, pero hemos aumentado la concentración de

TABLA XLVIII

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$,
empleando como eluyente $\text{NO}_3\text{NH}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ a distintas concentraciones y pH.

CATION A ELUIR	C. A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm)x
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,45ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,50ml/min	2 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,35ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,30ml/min	3 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,87 mg	0,40ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,50ml/min	3 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	7,0 x 0,5cm	0,40 mg	0,50ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H 0,2M	0,45ml/min	3 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	7,0 x 0,5cm	0,87 mg	0,35ml/min	NO_3NH_4 0,2M + NO_3H 0,2M	0,35ml/min	3 ml
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,90ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + NO_3H $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,30ml/min	4 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	0,85ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + NO_3H $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,75ml/min	4 ml
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,75ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + NO_3H $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,60ml/min	5 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4)^+$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	1 ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + + NO_3H $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$	0,95ml/min	5 ml

TABLA XLVIII (Continuación)

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, empleando como eluyente $\text{NO}_3\text{NH}_4 + \text{NO}_3\text{H}$ a distintas concentraciones y pH.

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm)x
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,35ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 10^{-2}\text{M}$	0,30ml/min	2 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,50ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 10^{-2}\text{M}$	0,45ml/min	3 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,87 mg	0,35ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 10^{-2}\text{M}$	0,40ml/min	3 ml
Zn^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,70ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,65ml/min	2 ml
Ca^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,45ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,60ml/min	2 ml
Sr^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,87 mg	0,60ml/min	$\text{NO}_3\text{NH}_4 10^{-2}\text{M} +$ $+ \text{NO}_3\text{H} 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	0,75ml/min	3 ml

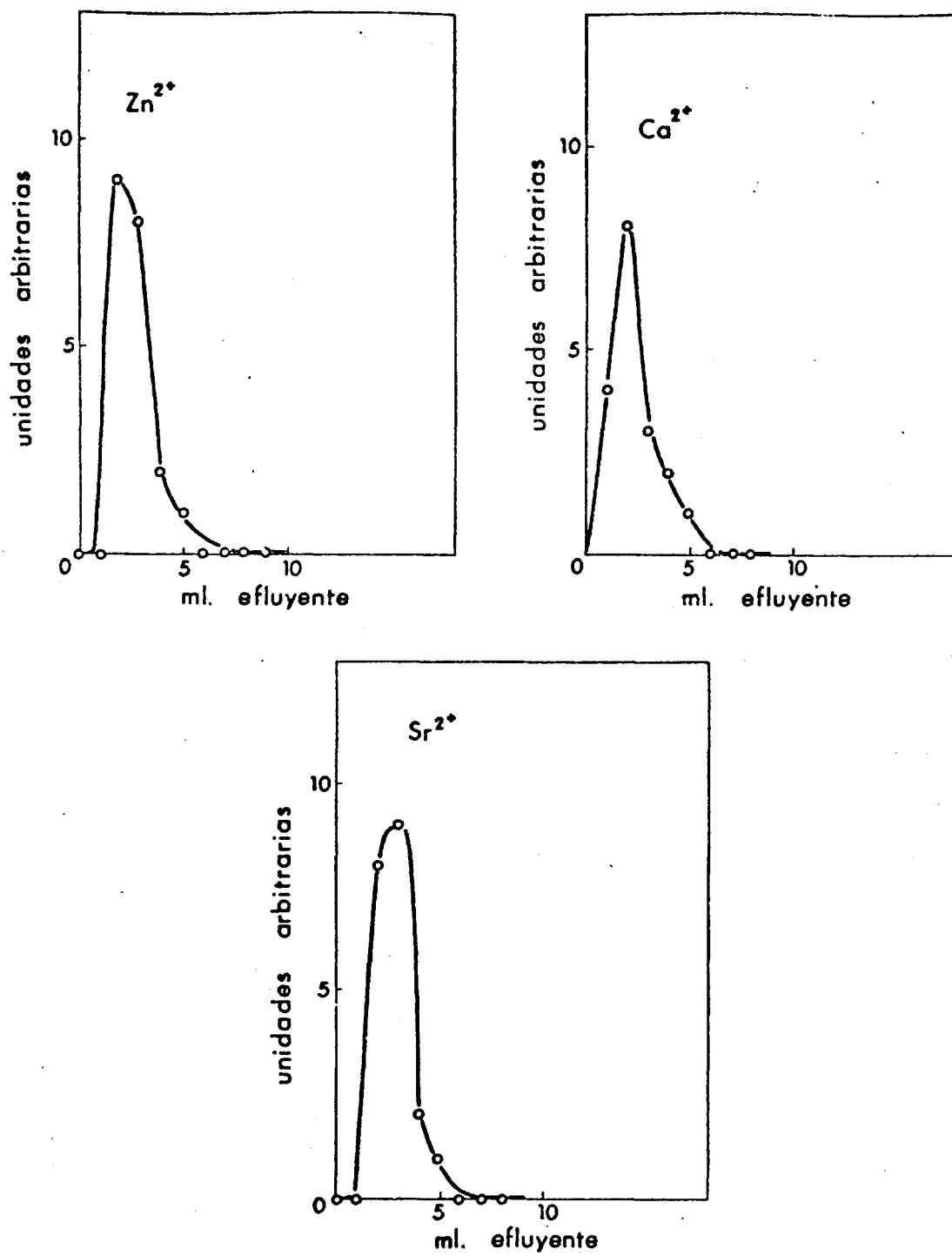


Fig. 64 : Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $\text{NO}_3 \text{ NH}_4$ 0,2 M + $\text{NO}_3 \text{ H}$ $5 \cdot 10^{-2}$ M.

NO_3H en el eluyente a 0,2M, obteniendo las curvas de elución correspondientes representadas en la Figura 65, en la que puede apreciarse que el Ca^{2+} y Sr^{2+} no podrían separarse en una elución simultánea, el Zn^{2+} no se eluye cuantitativamente y el Ba^{2+} queda totalmente retenido.

Seguidamente hemos empleado como eluyente NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ + NO_3H $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, es decir, hemos disminuido las concentraciones tanto de NO_3NH_4 como de NO_3H , obteniendo las curvas de elución del Zn^{2+} y Ca^{2+} que se encuentran representadas en la Figura 66, en la que puede apreciarse que los máximos de concentración de estos dos cationes, se obtienen para el mismo volumen de efluente, siendo imposible su separación conjunta. El Sr^{2+} se eluye mal en estas condiciones.

Lo mismo ocurre cuando, empleando la misma concentración de NO_3NH_4 en el eluyente, se aumenta la concentración de NO_3H es decir cuando utilizamos NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ y NO_3H $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Las curvas de elución del Zn^{2+} y Ca^{2+} se encuentran representadas en la Figura 67 y como puede observarse la elución conjunta de Zn^{2+} y Ca^{2+} sería imposible con este eluyente, por las mismas razones expuestas anteriormente. El Sr^{2+} se eluye pero no cuantitativamente, y el Ba^{2+} no se eluye en estas condiciones.

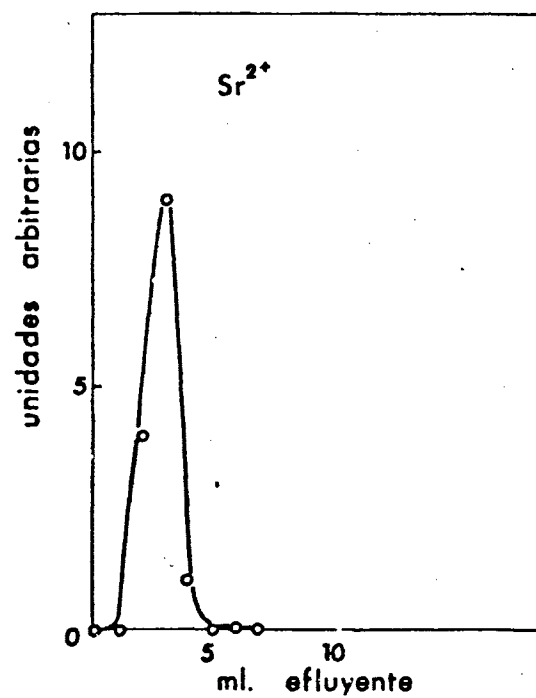
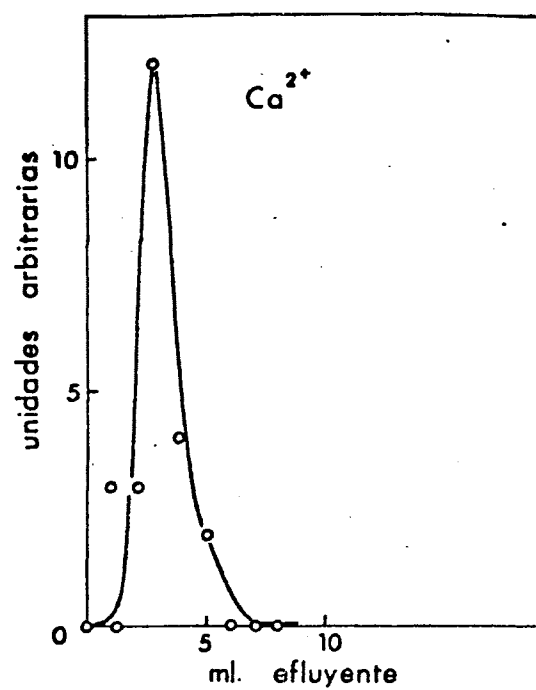


Fig. 65 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $7,0 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $\text{NO}_3^- \text{NH}_4^+$ 0,2 M + $\text{NO}_3^- \text{H}^+$ 0,2 M.

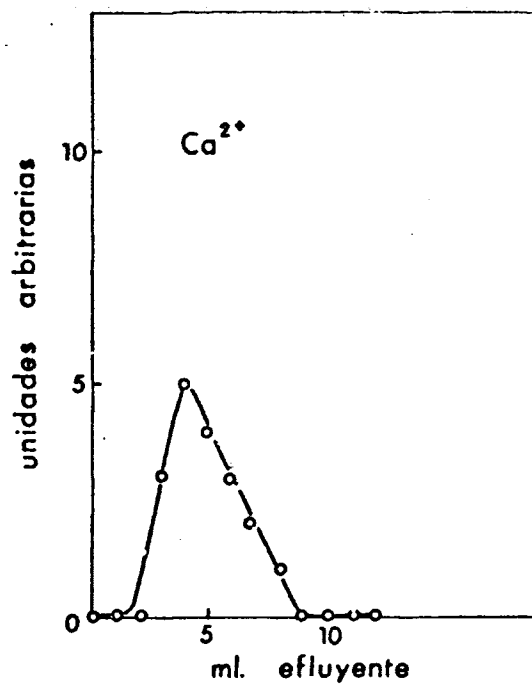
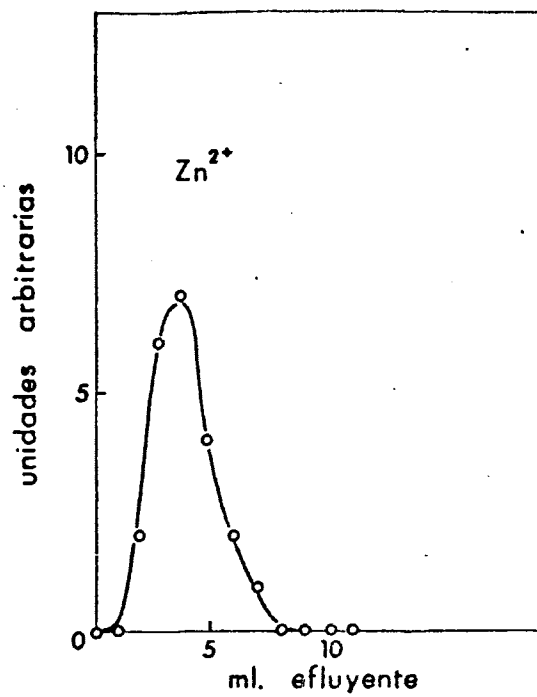


Fig. 66 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ M + $NO_3 H$ $2 \cdot 10^{-3}$ M.

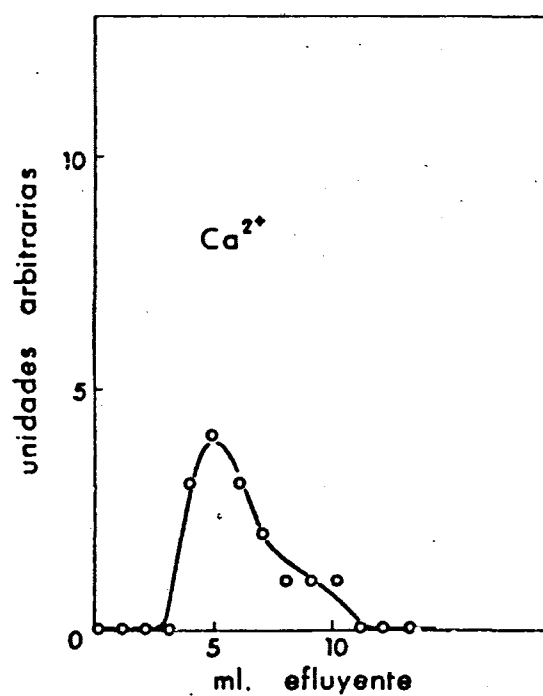
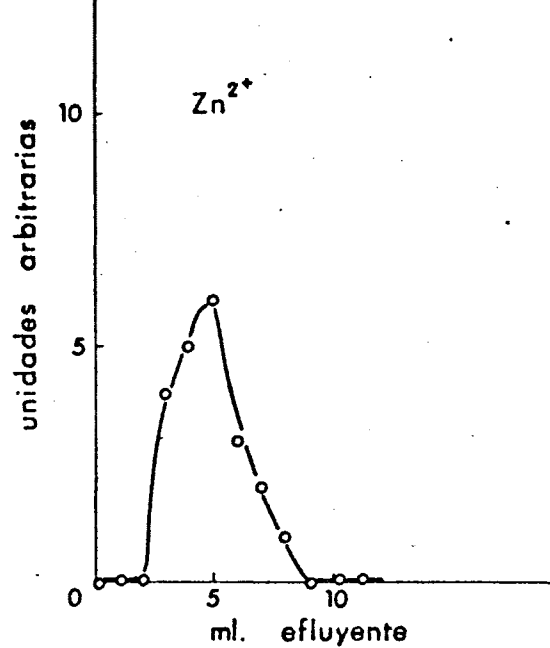


Fig. 67.- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ M + $NO_3 H$ $2,5 \cdot 10^{-3}$ M.

A continuación hemos disminuido la concentración de NO_3NH_4 en el eluyente con relación a la anteriormente empleada, pero hemos aumentado la concentración de NO_3H , es decir utilizamos NO_3NH_4 10^{-2}M + NO_3H 10^{-2}M , obteniendo las curvas de elución de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} representadas en la Figura 68, en la que hemos apreciado un desplazamiento hacia la izquierda de los picos de elución al aumentar la concentración de NO_3H , comparándolos con los obtenidos en los casos anteriores.

Si empleamos la misma concentración de NO_3NH_4 , pero aumentamos la de NO_3H a $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$, es más visible el desplazamiento hacia la izquierda de las curvas de elución correspondientes al Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} representadas en la Figura 69. En estas condiciones es también imposible la separación conjunta de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} .

Por último hemos fijado la concentración de NO_3H a $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ y hemos variado la concentración de NO_3NH_4 en el eluyente. Todos los parámetros relativos a la columna, concentraciones de los cationes a fijar y eluir, velocidades de fijación y elución, concentración del eluyente, volumen de aparición del máximo de concentración de los cationes, se encuentran expuestos en la Tabla XLIX.

Para una concentración de NO_3NH_4 0,2M, se obtie-

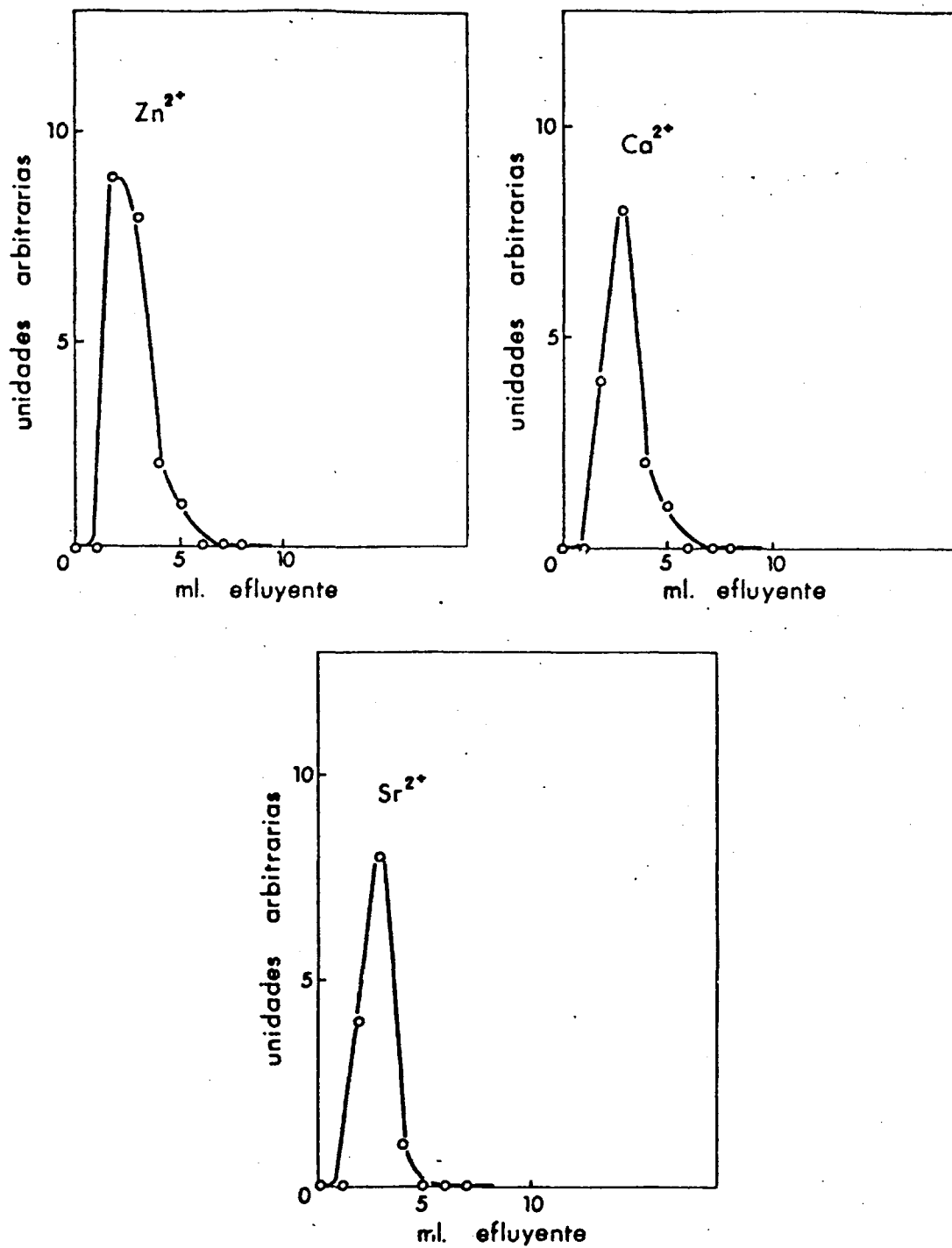


Fig. 68 : Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4 10^{-2}M + NO_3 H 10^{-2}M$.

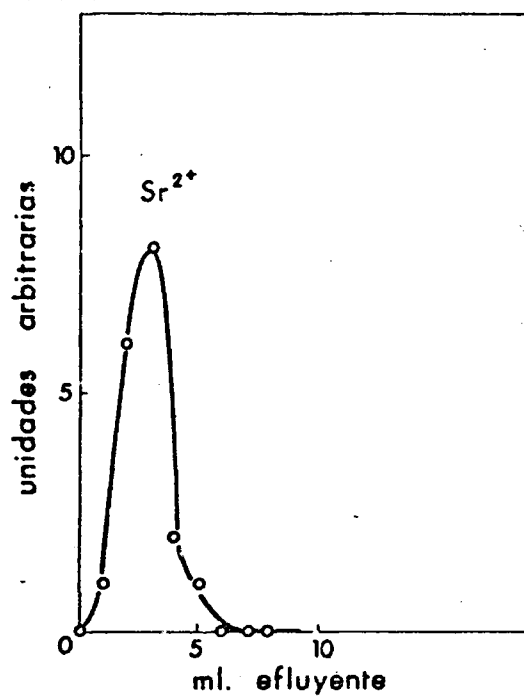
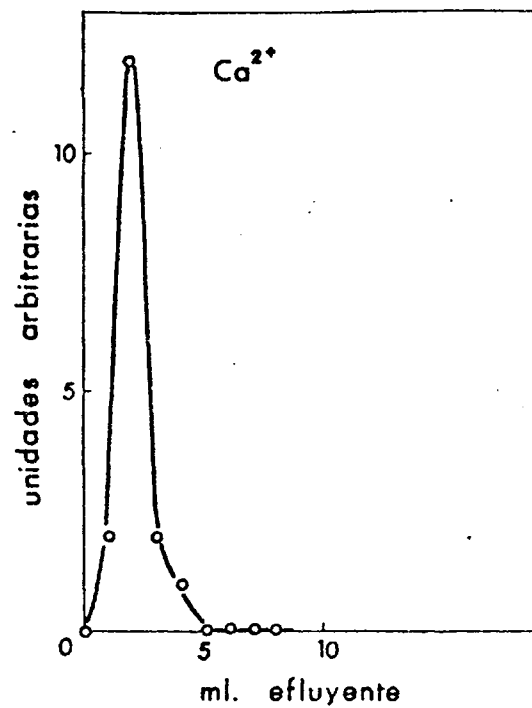
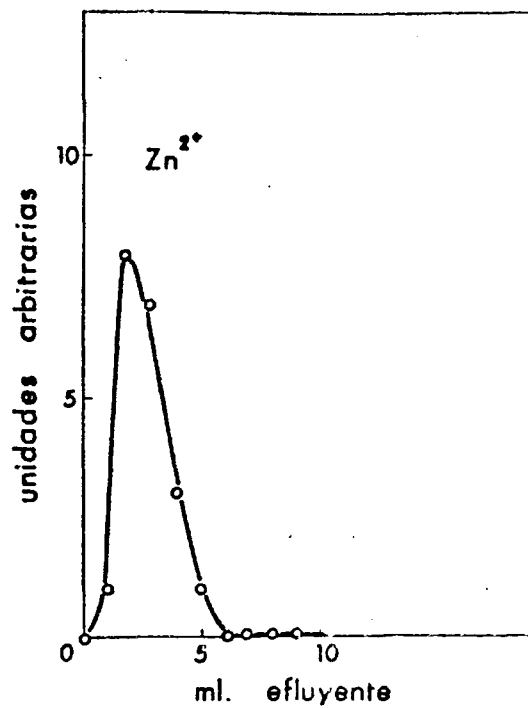


Fig. 69.- Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ $10^{-2}M$ + $NO_3 H$ $5 \cdot 10^{-2}M$.

TABLA XLIX

Elución cromatográfica individual de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} en columnas de $MoZr(NH_4^+)$, empleando como eluyente NO_3NH_4 a distintas concentraciones y a concentración constante de NO_3H .

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm)x
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,70ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,55ml/min	3 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,65ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,75ml/min	3 ml
Sr^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + + 2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,87 mg	0,75ml/min	NO_3NH_4 0,2M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,70ml/min	3 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,85ml/min	NO_3NH_4 0,1M + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,90ml/min	4 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,65 mg	0,60ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}M$ + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,90ml/min	4 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	0,40 mg	0,75ml/min	NO_3NH_4 $5 \cdot 10^{-2}M$ + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,70ml/min	5 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,65 mg	0,35ml/min	NO_3NH_4 $10^{-3}M$ + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,40ml/min	3 ml
Ca^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,40 mg	0,30ml/min	NO_3NH_4 $10^{-3}M$ + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,40ml/min	3 ml
Sr^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,8 x 0,5cm	0,87 mg	0,40ml/min	NO_3NH_4 $10^{-3}M$ + + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}M$	0,40ml/min	3 ml

nen las curvas de elución de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} representadas en la Figura 70, en la que puede deducirse que sería imposible la separación de estos tres cationes mezclados.

Para la misma concentración de NO_3H 5.10^{-3}M , pero para una concentración de NO_3NH_4 $0,1\text{M}$, hemos obtenido la curva de elución del Zn^{2+} representada en la Figura 71, el Sr^{2+} no se eluye cuantitativamente.

Empleando la misma concentración de NO_3H 5.10^{-3}M y disminuyendo la concentración de NO_3NH_4 a 5.10^{-2}M , hemos obtenido las curvas de elución del Zn^{2+} y Ca^{2+} representadas en la Figura 72, en la que puede observarse que la separación de estos dos cationes, con este eluyente, es prácticamente imposible en estas condiciones.

Finalmente hemos disminuido la concentración de NO_3NH_4 a 10^{-3}M manteniendo constante la concentración de NO_3H de 5.10^{-3}M , obteniendo las curvas de elución correspondientes al Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} que se encuentran representadas en la Figura 73. Como puede apreciarse tampoco con este eluyente se podrían separar el Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} .

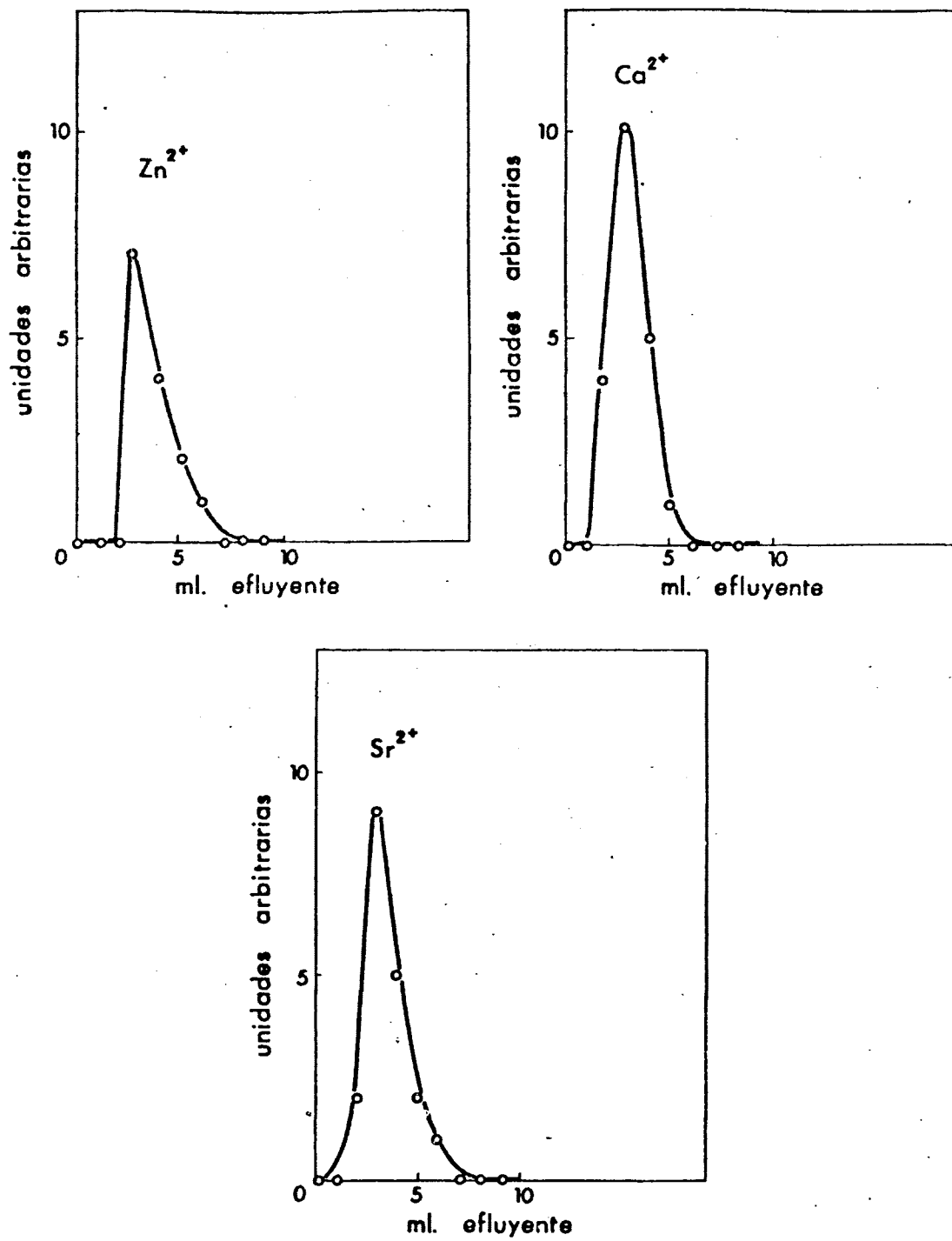


Fig. 70 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g Mo $Zr(NH_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ 0,2 M + $NO_3 H$ $5 \cdot 10^{-3}$ M.

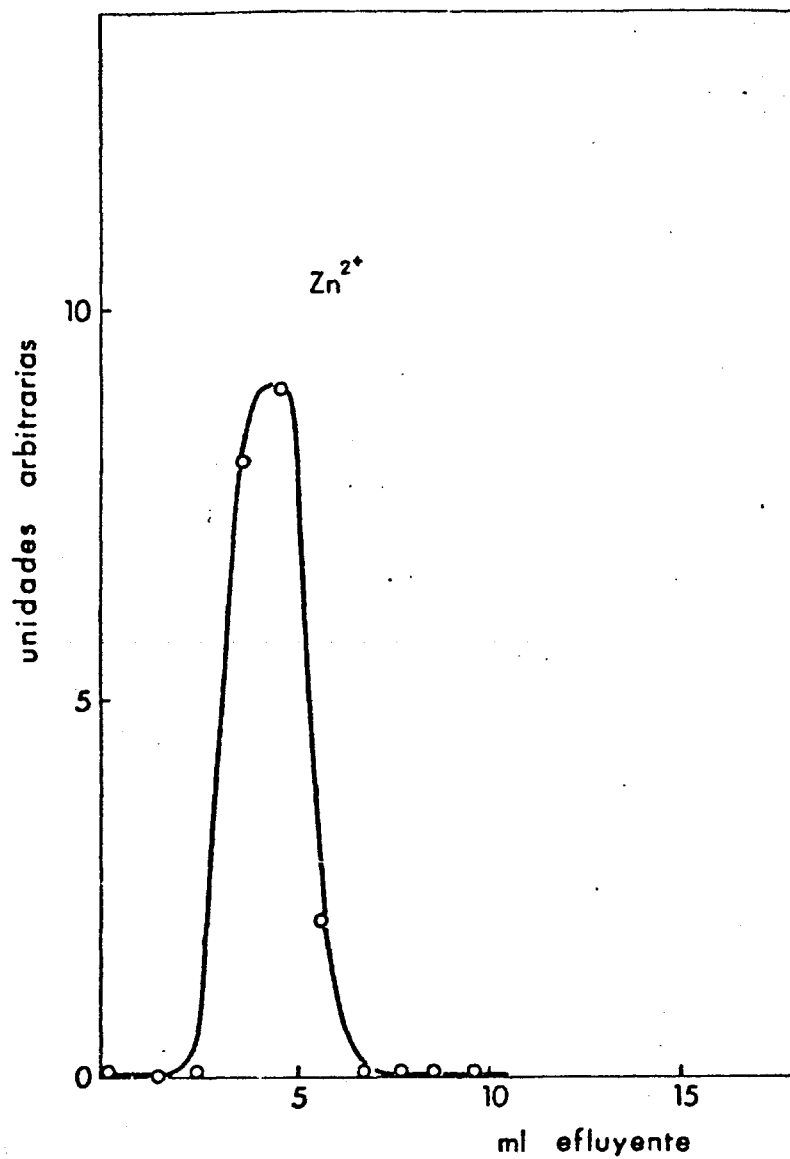


Fig. 71.- Curva de elución.
Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$, $6,8 \times 0,5$ cm.
Eluyente: NO_3NH_4 0,1M + NO_3H $5 \cdot 10^{-3}$ M.

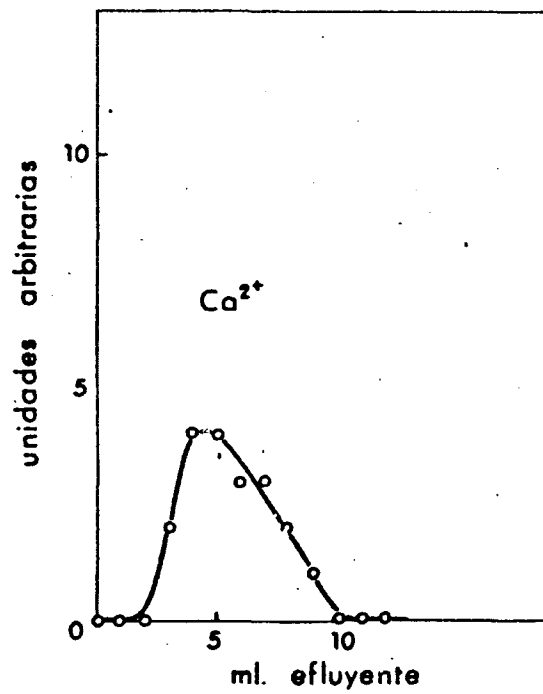
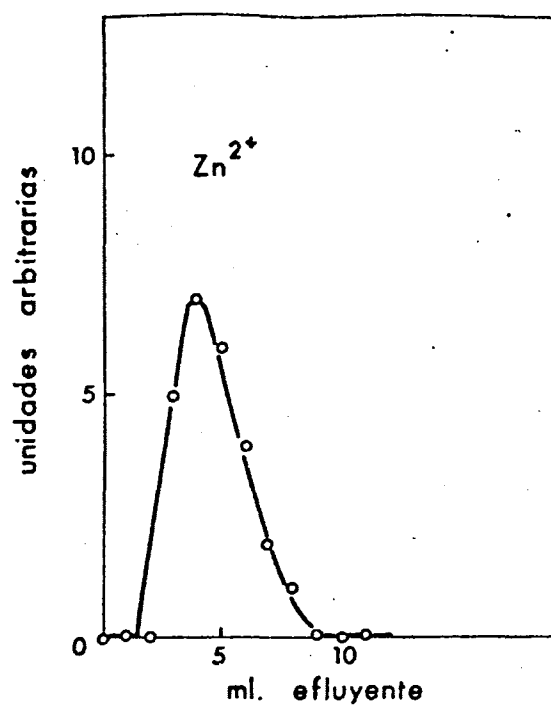


Fig. 72 - Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $6,7 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ $5 \cdot 10^{-2}$ M + $NO_3 H$ $5 \cdot 10^{-3}$ M.

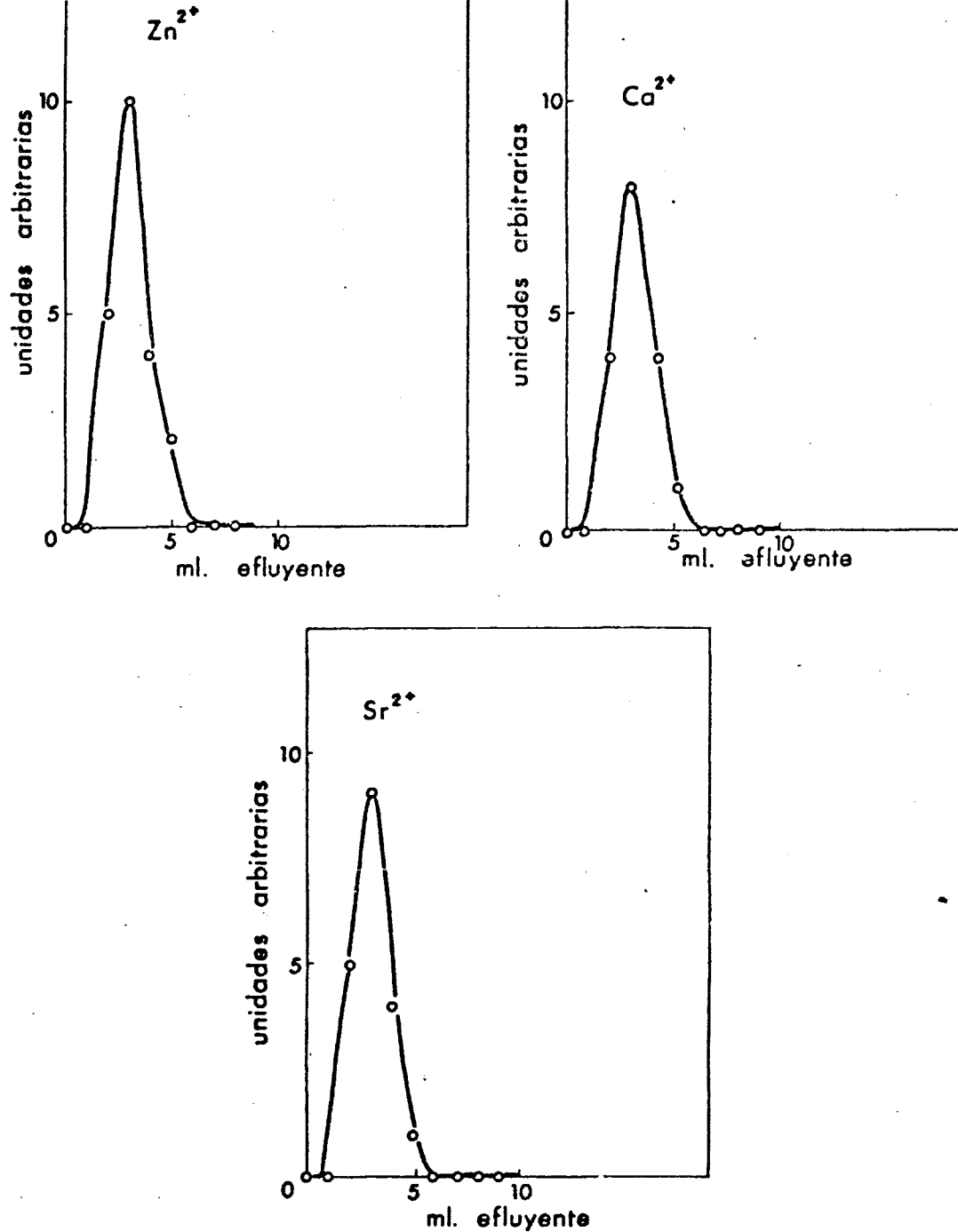


Fig. 73 : Curvas de elución.
 Columna: 0,5 g Mo $Zr(NH_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.
 Eluyente: $NO_3 NH_4$ $10^{-3} M$ + $NO_3 H$ $5 \cdot 10^{-3} M$.

III.8.4.3) Elución cromatográfica de Zn^{2+} utilizando como eluyente NO_3NH_4 1M y variando la concentración del catión en solución.

Para conocer el límite de detección del método de cromatografía por elución en microcolumnas de $MoZr(NH_4^+)$, hemos eluido en primer lugar 0,65mg de Zn^{2+} con NO_3NH_4 1M y después 0,065mg de Zn^{2+} con el mismo eluyente; todos los parámetros referentes a la columna, masa de cationes a fijar y eluir, velocidad de fijación y elución, concentración del eluyente y volumen de aparición del máximo de concentración del catión estudiado, se encuentran expuestos en la Tabla L. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 74. En el caso de la concentración menor, el método puede utilizarse, pero el error cometido será mayor.

Como resumen de todo lo expuesto en este apartado, podemos concluir diciendo que hemos encontrado un eluyente que es el NO_3NH_4 0,1M que eluye al Zn^{2+} y Ca^{2+} , pero no al Sr^{2+} , ni al Ba^{2+} , por lo que podrían realizarse separaciones conjuntas de estos cationes. También hemos podido comprobar que el método sensible, puesto que se pueden eluir pequeñas concentraciones de cationes.

TABLA L

Elución cromatográfica de Zn^{2+} utilizando como eluyente NO_3NH_4 1M y variando la concentración del catión en solución.

CATION A ELUIR	C A M B I A D O R	COLUMNA	MASA DE CATION A FIJAR Y ELUIR	VELOCIDAD DE FIJACION	ELUYENTE	VELOCIDAD DE ELUCION	(Vm)x
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	7,8 x 0,8cm	0,65 mg	0,75ml/min	NO_3NH_4 1M	0,80ml/min	4 ml
Zn^{2+}	0,5g $MoZr(NH_4^+)$ + +2g polvo vidrio	7,8 x 0,8cm	0,065 mg	0,80ml/min	NO_3NH_4 1M	0,85ml/min	5 ml

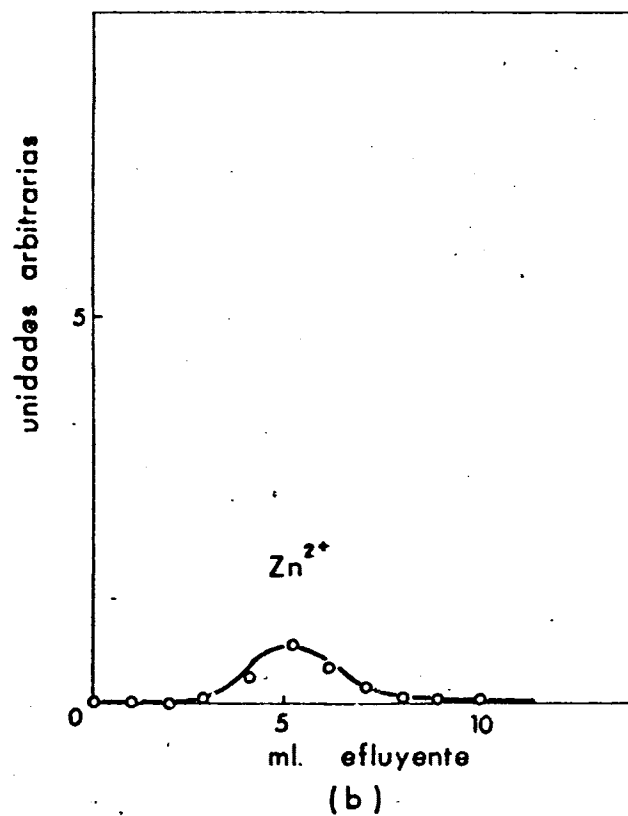
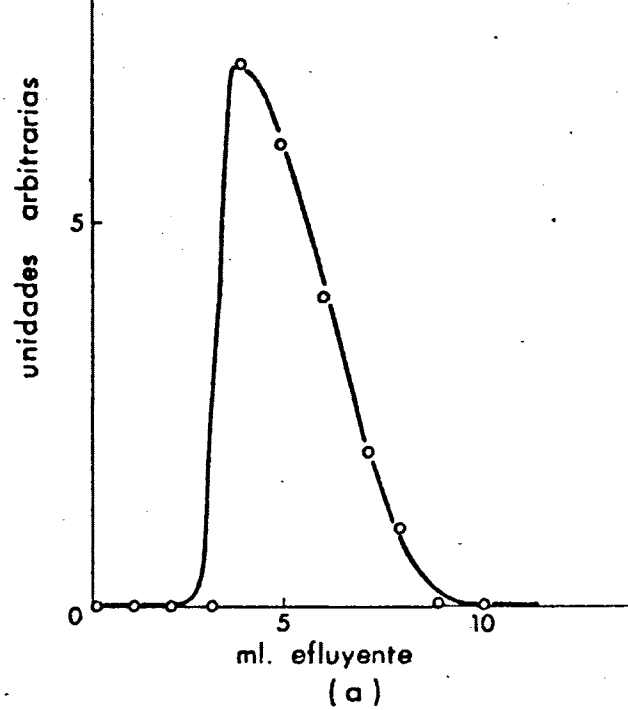


Fig. 74.- Curvas de elución de (a), 0,01 m. moles de Zn^{2+} y
 (b) 0,001 m. moles de Zn^{2+} .
 Columna: 1,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $7,8 \times 0,8$ cm.
 Eluyente: NO_3 , NH_4 1M.

III.8.5) Cálculo del número y altura equivalente de los platos teóricos de las columnas de intercambio.

Como ya expusimos en la parte teórica, una curva de elución puede ser empleada para proceder al cálculo del números de platos teóricos contenidos en la columna correspondiente, así como de la altura equivalente de los mismos. El cálculo de la altura del plato teórico equivalente se lleva a cabo según la expresión:

$$h = \frac{L}{N}$$

siendo L la longitud real de la columna de intercambio empleada y N el número de platos teóricos equivalentes de la misma. Este número puede calcularse de dos maneras (252) :

a) A partir de la concentración máxima del pico de elución, es decir aplicando la fórmula

$$N = 2\pi \left(\frac{VC_M}{q_0} \right)^2$$

siendo V el volumen de efluente al que aparece dicho máximo y q_0 la cantidad total de soluto eluido.

b) Según el hábito de la curva de elución, llevándose a cabo prácticamente a partir de la determinación de δV , que es el volumen de efluente para el que la concentración de soluto eluido es superior a $C_M/2 = 0,37C_M$, por lo que finalmente

$$N = 8 \left(\frac{V}{\delta V} \right)^2$$

donde V es el volumen de efluente al que aparece el máximo de la curva de elución y δV ha sido anteriormente definido.

Ahora bien, como vemos, el número de platos teóricos y por consiguiente sus alturas correspondientes, dependen directamente del volumen de efluente al que aparece el máximo de concentración, así como de la anchura de la banda de elución. Cuanto mayor sea dicho volumen y menor la anchura de la banda, mayor será el número de platos teóricos. Por otra parte, el volumen al que aparece el máximo de concentración es función del coeficiente de reparto, así como de la masa de la matriz de que está compuesta la columna. Del mismo modo podemos decir que la altura del plato teórico, así como la eficacia de la columna dependen de las condiciones en las que se haga la elución, por ello en este apartado hemos expuesto los resultados de los cálculos de N y h para algunos cationes y para algunos eluyentes. Estos resultados están expuestos en la Tabla LI.

TABLA LI

Cálculo del número y altura equivalente de los platos teóricos de las columnas de intercambio

CATION	C A M B I A D O R	COLUMNA	ELUYENTE	Nº DE PLATOS TEORICOS	ALTURA DEL PLATO TEORICO EQUIVALENTE
Cd^{2+}	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,7 x 0,5cm	$\text{INH}_4\text{O}, 1\text{M} +$ $\text{AcOH}/\text{AcO}^-, 0,1\text{M}$ ($\text{pH}=4,5$) + Me- tanol (40%)	355	0,18 mm.
Zn^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +4g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	$\text{ClNH}_4, 1\text{M}$	25	1,90 mm.
Ca^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + + 4g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	$\text{ClNH}_4, 1\text{M}$	11	4,36 mm.
Sr^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +4g polvo vidrio	4,8 x 0,8cm	$\text{ClNH}_4, 1\text{M}$	38	1,20 mm.
Ba^{2+}	1g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + +2g polvo vidrio	6,3 x 0,5cm	$\text{ClNH}_4, 3\text{M}$	15	4,50 mm.

Como puede apreciarse a la vista de la Tabla LI, en el caso de la elución de Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} la misma masa de cambiador y columnas de idénticas dimensiones da lugar a diferentes números de platos teóricos a pesar de emplear el mismo eluyente, por lo que podemos concluir que la eficacia de la columna, que viene dada en función de la altura del plato teórico equivalente, depende en gran medida del coeficiente de reparto.

III.9) Estudio experimental de la separación cromato-
gráfica de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de molibdato de circonio.

En este último apartado presentamos las experiencias realizadas para lograr la separación simultánea de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Como ya hemos visto en el apartado anterior, hemos encontrado para cada uno de ellos un disolvente que eluye (por lo menos casi cuantitativamente) uno en presencia de los demás, por lo tanto el problema está prácticamente resuelto. Hemos elegido la técnica de separación por cambio de eluyente, debido a las ventajas que presenta la misma, entre las que merece citarse el que los cationes se obtienen con muy poca dilución, es decir que el 99% de su concentración se recoge en muy pocos mililitros de efluente y en consecuencia el método es muy rápido. Esta técnica consiste en fijar la mezcla de los cationes a separar en la cima de la columna, eluir con un eluyente adecuado uno de ellos y cuando ya se haya recogido el 99% del mismo, se cambia de eluyente para, de una manera semejante, proceder a la elución de los demás.

III.9.1) Estudio experimental de la separación cromatográfica de mezclas de dos cationes, por elución en columnas de molibdato de circonio en forma amónica.

A partir de los resultados obtenidos en los apar

tados anteriores, hemos realizado la separación cromatográfica de mezclas de dos cationes en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$, utilizando diferentes tipos de eluyentes, pero sólo aquellos para los que se han obtenido resultados favorables al realizar su elución individual.

En primer lugar hemos intentado la separación cromatográfica de Cd^{2+} y Zn^{2+} . Todos los parámetros que se necesitan para llevar a cabo la elución de los mismos, se encuentran expuestos en la Tabla LII. Como eluyente del Cd^{2+} hemos utilizado INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) + metanol (40%) y para el Zn^{2+} INH_4 1M. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 75, en la que puede observarse que la separación es prácticamente cuantitativa. El Cd^{2+} ha sido detectado cualitativamente por precipitación como $\downarrow \text{SCd}$ de color amarillo y el Zn^{2+} mediante el reactivo Montequi.

A continuación hemos llevado a cabo la separa-ción de Cd^{2+} y Zn^{2+} , utilizando el mismo eluyente para el Cd^{2+} y como eluyente del Zn^{2+} NO_3NH_4 1M y una columna un poco más ancha. Todos los parámetros que se necesitan para llevar a cabo la elución de los mismos, se encuentran expuestos en la Tabla LIII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 76, en la que puede apreciarse que la separación es cuantitativa, pe

TABLA LIII

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Zn^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 2\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 4,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Zn } 0,01\text{M}] =$ 1,12mg $\text{Cd}^{2+} + 0,65\text{mg Zn}^{2+}$
velocidad de fijación	0,95 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,80ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	4 ml
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	16 ml

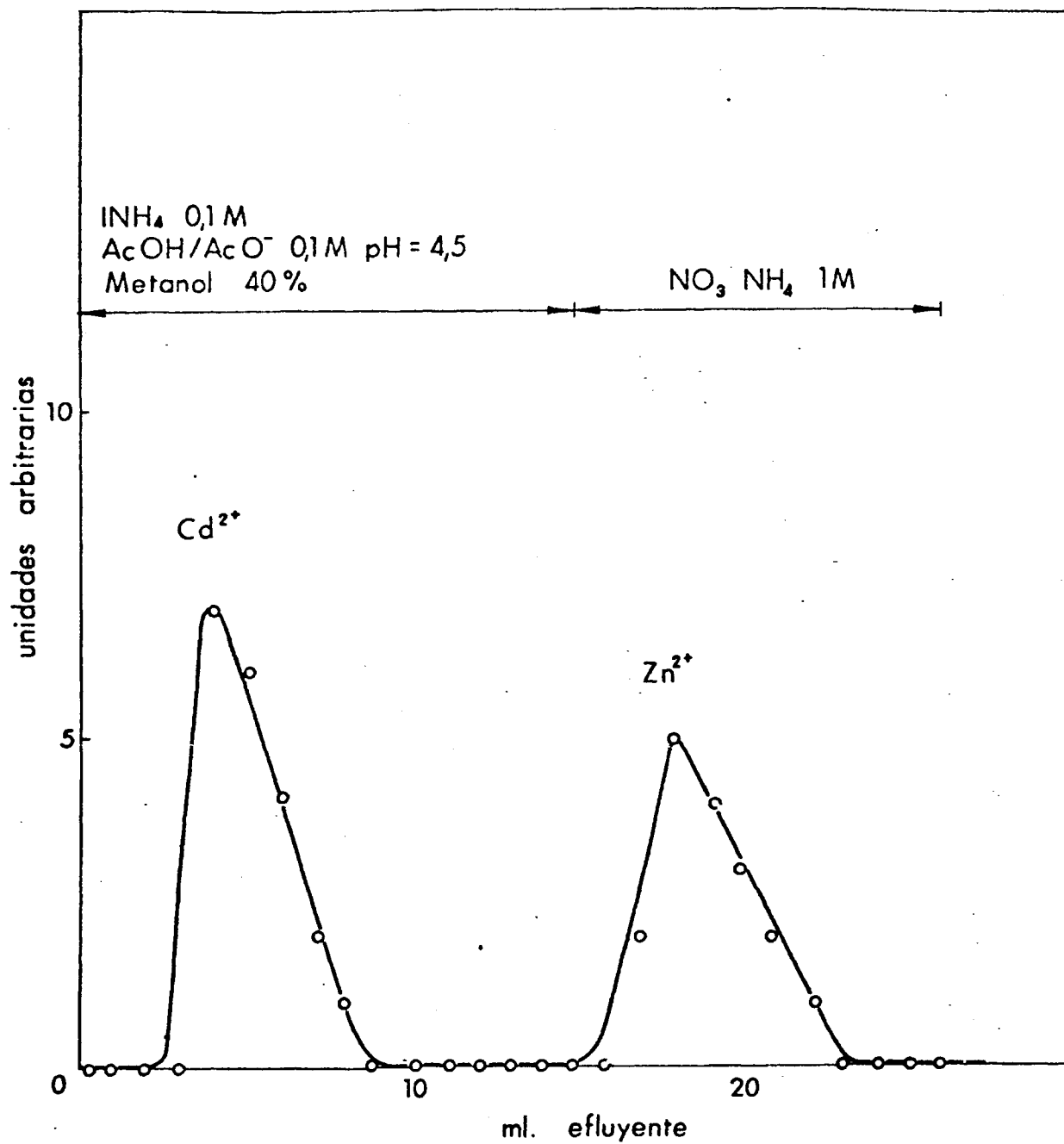


Fig. 76.- Separación por elución de Cd²⁺ y Zn²⁺
Columna: 0,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 4,8 × 0,8 cm.

ro la columna es menos eficaz que la empleada en el caso anterior, pues los picos salen más aplastados, es decir hay mayor dilución.

Seguidamente hemos llevado a cabo la separación de Cd^{2+} y Zn^{2+} , utilizando como eluyente del Zn^{2+} NO_3NH_4 0,5M y una columna un poco más ancha. Todos los parámetros necesarios para realizar las eluciones de los mismos se encuentran expuestos en la Tabla LIV. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 77, en la que puede observarse que al aumentar más el diámetro de la columna, ésta se hace menos eficaz y los picos se achatan, por lo demás también en estas con dicio nes se obtiene una buena separación cromatográfica de los cationes estudiados.

Asimismo hemos llevado a cabo la separación cro matog ráfica de Cd^{2+} y Ca^{2+} , utilizando el mismo eluyente para el Cd^{2+} y INH_4 1M para el Ca^{2+} . Todos los parámetros que se necesitan para la separación de los dos cationes se encuentran expuestos en la Tabla LV. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 78, en la que puede observarse que la separación es total-
mente cuantitativa, recogién dose los cationes en muy pocos mililitros de efluente. El Ca^{2+} ha sido detectado qualita tiva mente mediante su reacción con rodizonato sódico en me

TABLA LIV

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Zn^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 3,5 cm diámetro: 1,0 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M] = 1,12mg Cd^{2+} + 0,65mg Zn^{2+}
velocidad de fijación	0,75 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	8 ml
eluyente	NO_3NH_4 0,5M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	16 ml

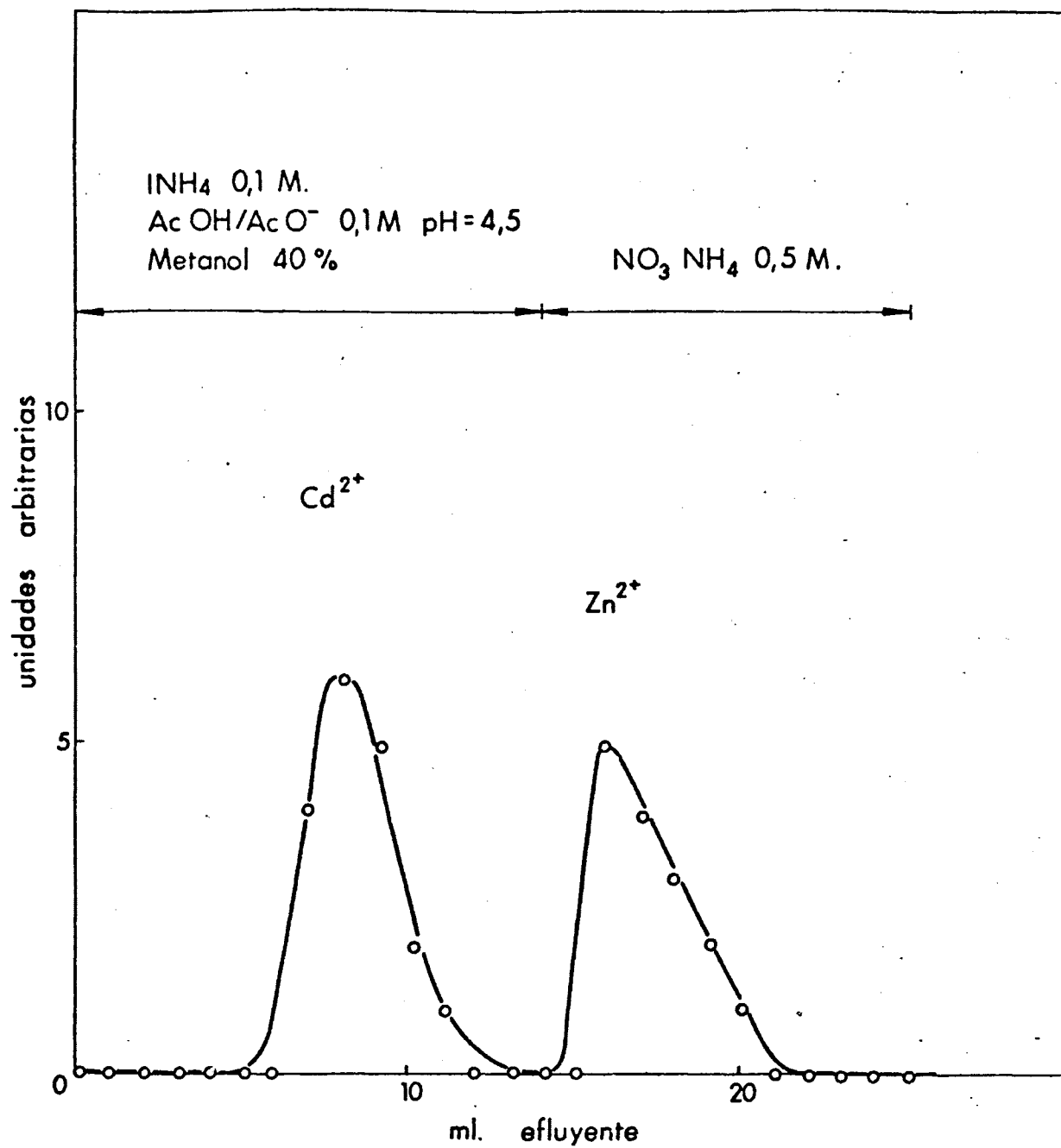


Fig. 77.- Separación por elución de Cd²⁺ y Zn²⁺.
Columna : 0,5 g Mo Zr (NH₄⁺); 3,5 × 1,0 cm.

TABELA LV

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Ca^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,8 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M] = 1,12mg Cd^{2+} + 0,40mg Ca^{2+}
velocidad de fijación	0,60 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,70 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	INH_4 1M
velocidad de elución	0,65 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	13 ml

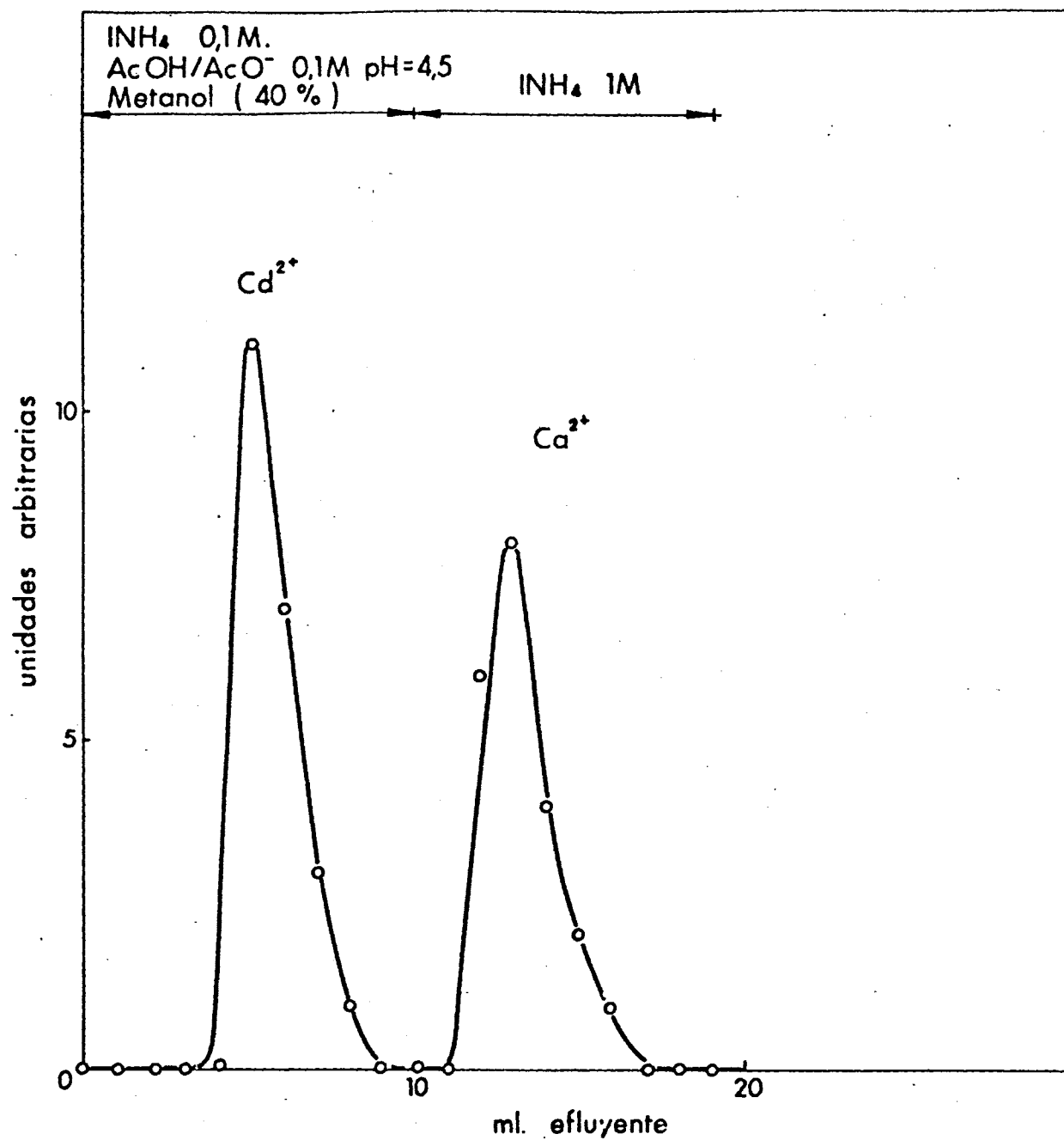


Fig. 78 .- Separación por elución de Cd²⁺ y Ca²⁺
Columna: 0,5 g Mo Zr (NH₄⁺); 7,8 × 0,5 cm.

dio alcalino.

Seguidamente hemos llevado a cabo la separación de Cd^{2+} y Ca^{2+} , utilizando como eluyente del Ca^{2+} ClNH_4 1M, siendo la columna del mismo diámetro. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LVI. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 79, en la que puede observarse que la separación es totalmente cuantitativa.

A continuación hemos llevado a cabo la separación de Cd^{2+} y Sr^{2+} , utilizando el mismo eluyente para el Cd^{2+} y ClNH_4 1M para el Sr^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LVII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 80, en la que puede observarse que la separación es totalmente cuantitativa. El Sr^{2+} ha sido detectado cualitativamente mediante su reacción con rodizónato sódico en medio ClH 0,5M.

También hemos realizado la separación de Cd^{2+} y Ba^{2+} , utilizando el mismo eluyente para el Cd^{2+} y ClNH_4 3M para el Ba^{2+} . Todos los datos referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LVIII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 81, en la que puede observarse que al igual que en

- 415 -

TABLA LVI

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Ca^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 2\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 4,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Ca } 0,01\text{M}] =$ $1,12\text{mg Cd}^{2+} + 0,40\text{mg Ca}^{2+}$
velocidad de fijación	0,85 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	6 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	19 ml

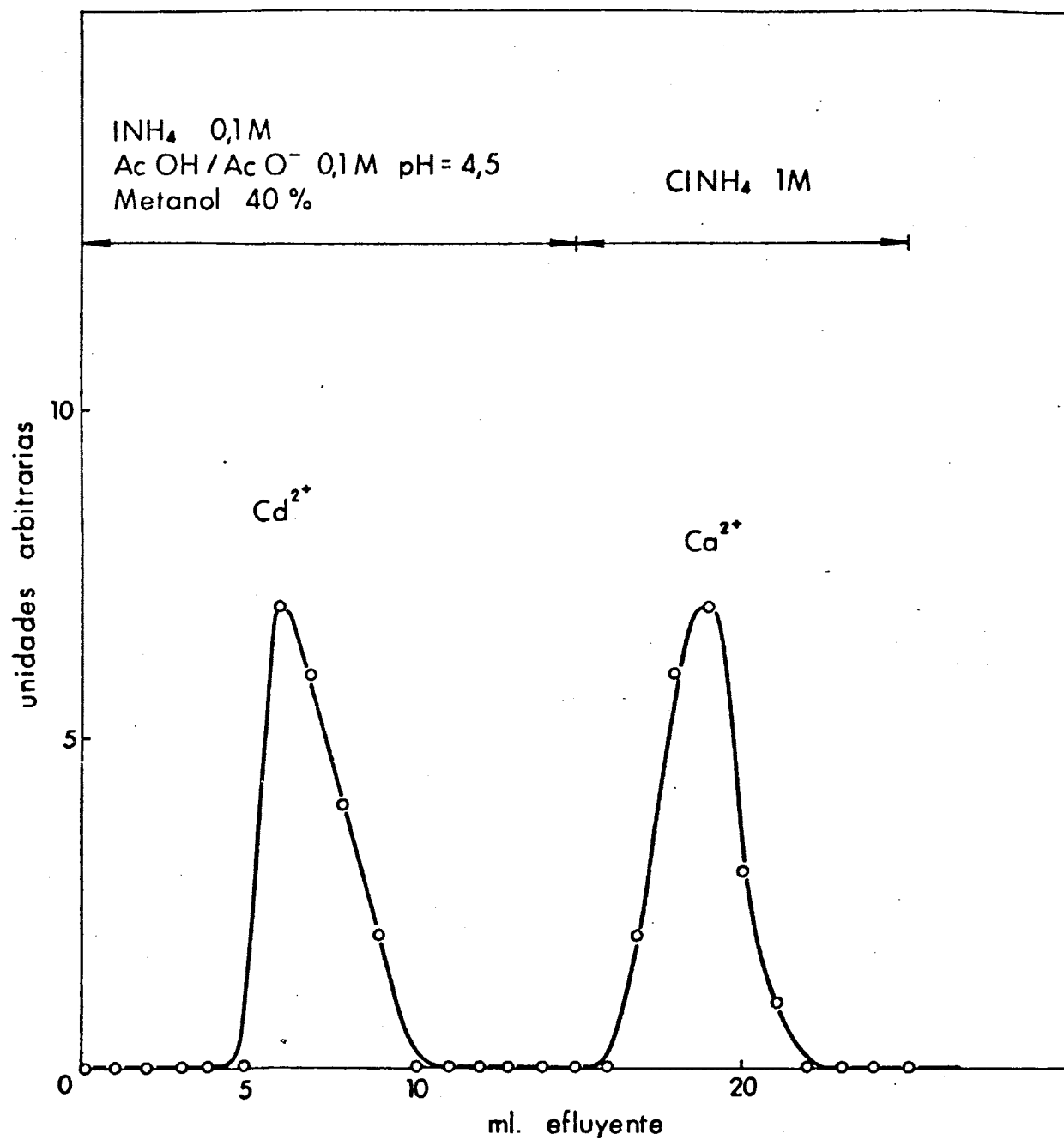


Fig. 79.- Separación por elución de Cd²⁺ y Ca²⁺.
Columna: 0,5 g Mo Zr (NH₄⁺); 4,8 x 0,8 cm.

TABLA LVII

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Sr^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,0 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M] = 1,12mg Cd^{2+} + 0,87mg Sr^{2+}
velocidad de fijación	40,90 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,95 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	16 ml

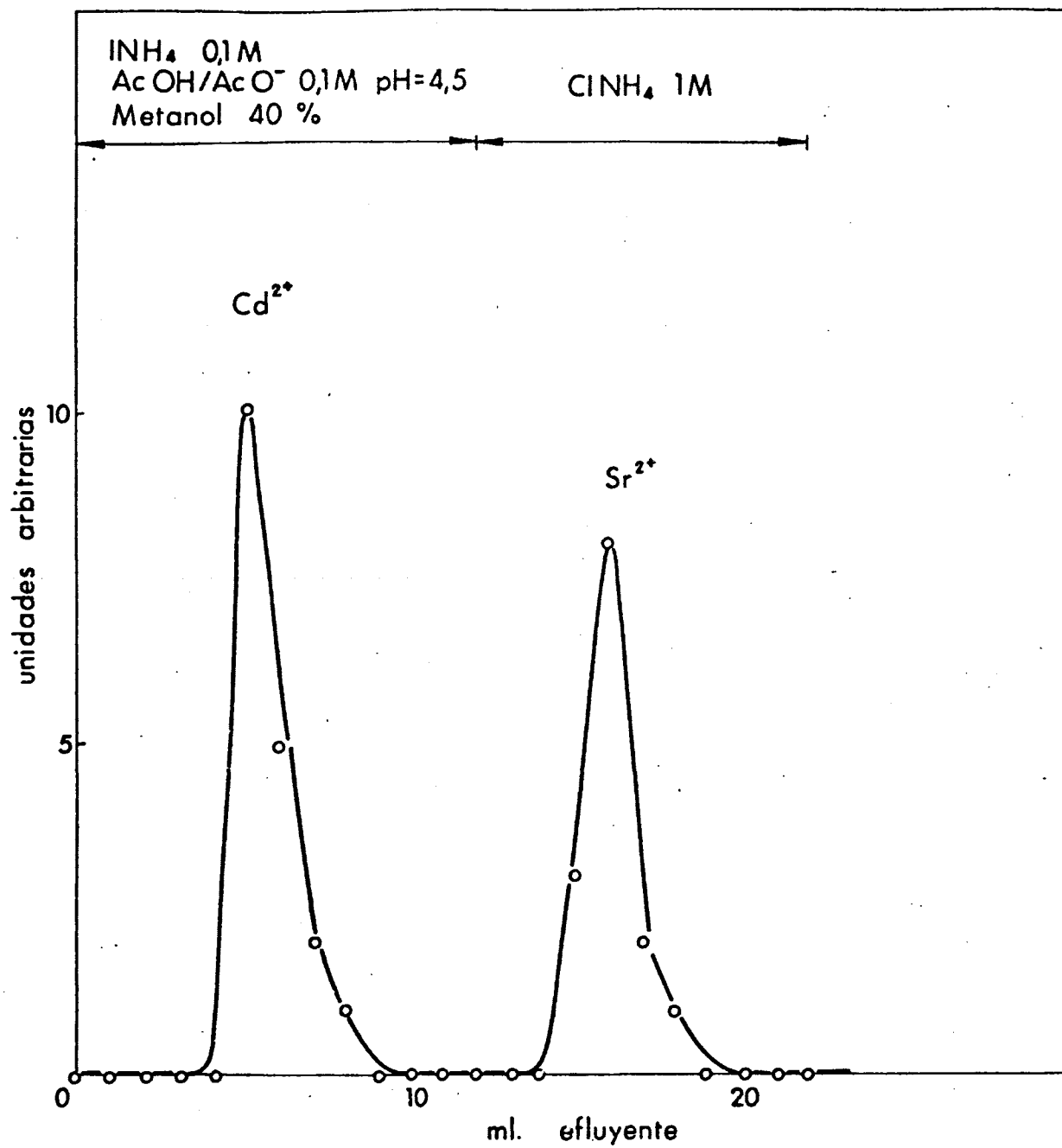


Fig. 80.- Separación por elución de Cd²⁺ y Sr²⁺
Columna: 0,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 7,0 × 0,5 cm.

TABLA LVIII

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Ba^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 2\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 6,5 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Ba } 0,01\text{M}] =$ $1,12\text{mg Cd}^{2+} + 1,37\text{mg Ba}^{2+}$
velocidad de fijación	0,70 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,65 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	13 ml

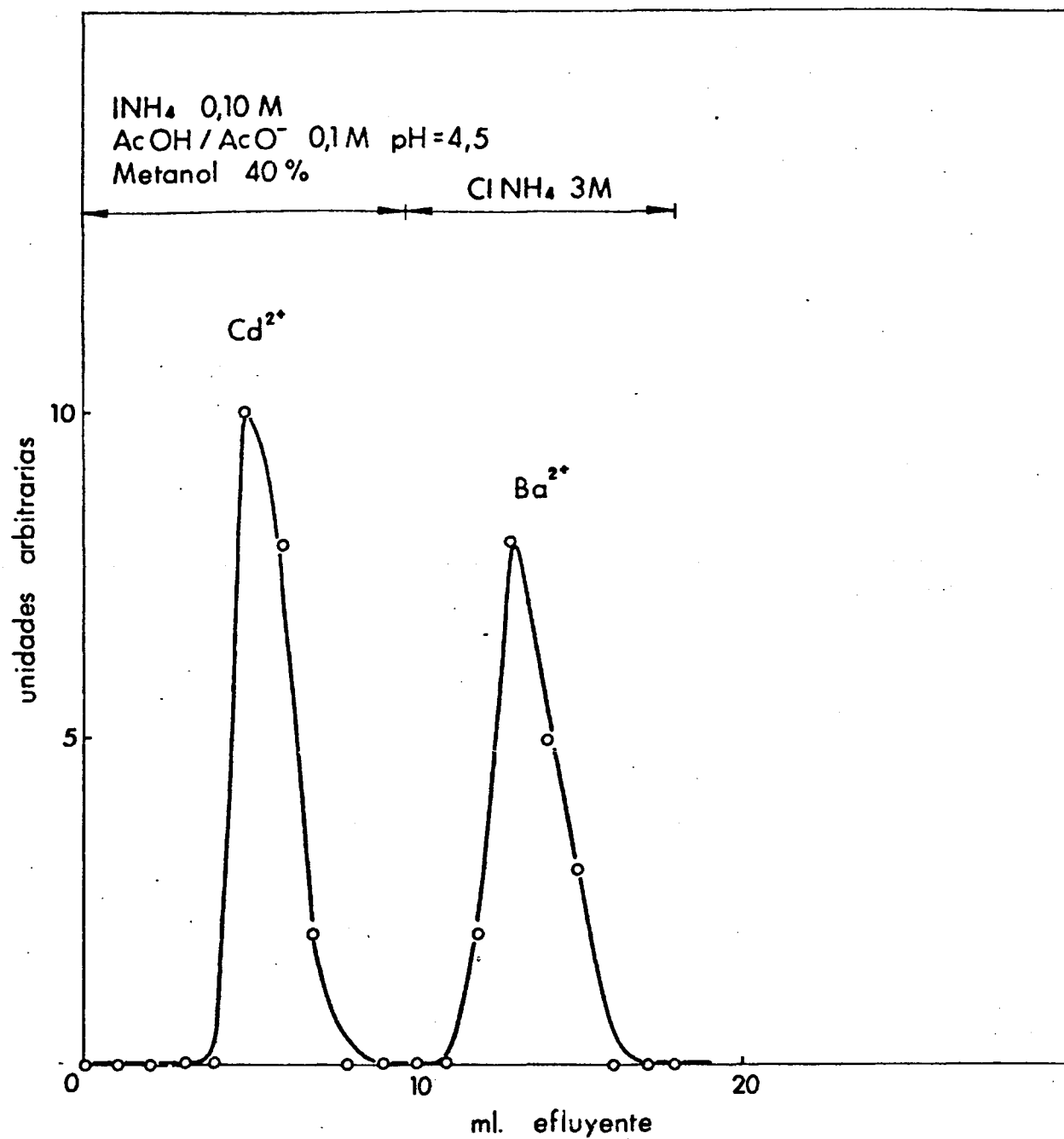


Fig. 81.- Separación por elución de Cd²⁺ y Ba²⁺
Columna: 0,5 g Mo Zn(NH₄⁺); 6,5 × 0,5 cm.

los casos anteriores, la separación es cuantitativa. El Ba^{2+} se detecta cualitativamente porque con rodizonato sódico da coloración roja, que no desaparece en medio ClH 0,5M.

Hemos continuado realizando una serie de separaciones, en las que interviene el Zn^{2+} y cualquiera de los otros cationes estudiados. Así en primer lugar hemos llevado a cabo la separación de Zn^{2+} y Ca^{2+} , utilizando como eluyente del Zn^{2+} INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH}=4,5$) + acetona (40%) y como eluyente del Ca^{2+} NO_3NH_4 0,1M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LIX. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 82, en la que puede observarse que la separación no es totalmente cuantitativa, pues algo de Zn^{2+} queda retenido en la columna, pero no hemos conseguido una separación más perfecta, puesto que todos los eluyentes del Zn^{2+} , (excepto el empleado aquí), eluyen también al Ca^{2+} , ya que los valores de los coeficientes de reparto son muy parecidos para ambos cationes.

A continuación hemos llevado a cabo la separación de Zn^{2+} y Sr^{2+} , utilizando como eluyente del Zn^{2+} NO_3NH_4 0,1M que no eluye al Sr^{2+} y ClNH_4 1M para este último catión. Todos los parámetros referentes a esta separación

TABLA LIX

Separación cromatográfica de Zn^{2+} y Ca^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,25g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 0,75g polvo de vidrio
columna	longitud: 1,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M] = = 0,65mg Zn^{2+} + 0,40mg Ca^{2+}
velocidad de fijación	1,0 ml/min.
eluyente	INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%)
velocidad de elución	0,95 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(v_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	4 ml
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(v_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	15 ml

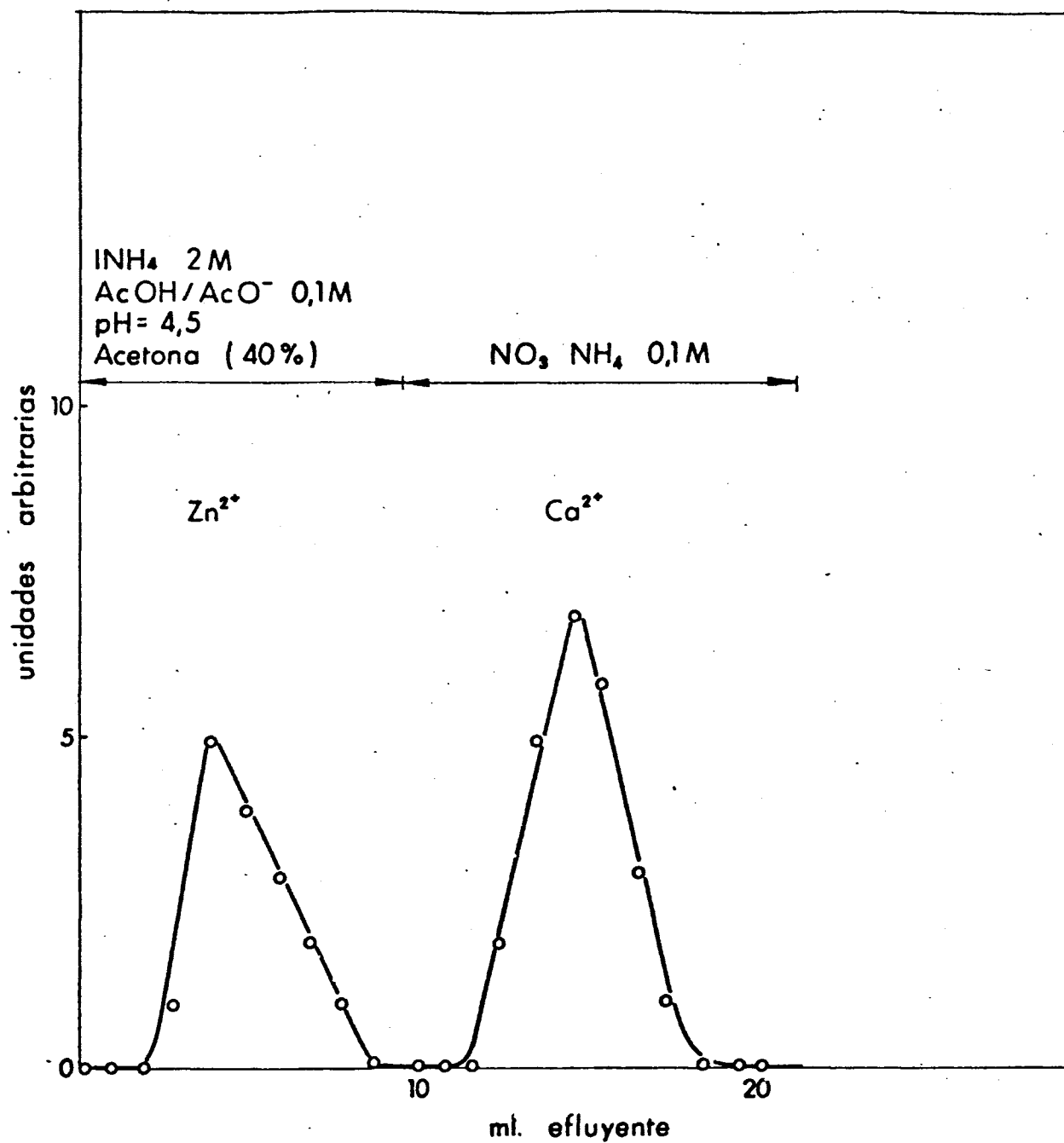


Fig. 82.- Separación por elución de Zn²⁺ y Ca²⁺
Columna: 0,25 g MoZr(NH₄⁺); 1,8 × 0,8 cm.

ración se encuentran expuestos en la Tabla LX. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 83, en la que puede observarse que la separación es cuantitativa. Como venimos comprobando a lo largo de todas las eluciones, los picos no son totalmente simétricos, debido a la dilución que sufre el catión en los últimos mililitros de eluyente.

Por último hemos realizado la separación de Zn^{2+} y Ba^{2+} , utilizando para el Zn^{2+} cualquier tipo de eluyente como puede ser NO_3NH_4 1M, ya que el Ba^{2+} sólo se eluye con ClNH_4 3M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXI. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 84, en la que puede observarse que la separación es cuantitativa.

Seguidamente hemos llevado a cabo la separación de Ca^{2+} y Sr^{2+} , utilizando NO_3NH_4 0,1M como eluyente del Ca^{2+} y ClNH_4 1M como eluyente del Sr^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 85, en la que puede observarse que la separación es totalmente cuantitativa.

TABLA LX

Separación cromatográfica de Zn^{2+} y Sr^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml NO_3NH_4
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Zn } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Sr } 0,01\text{M}] =$ $= 0,65\text{mg } \text{Zn}^{2+} + 0,87\text{mg } \text{Sr}^{2+}$
velocidad de fijación	0,85 ml/min.
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(v_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	5 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(v_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	15 ml

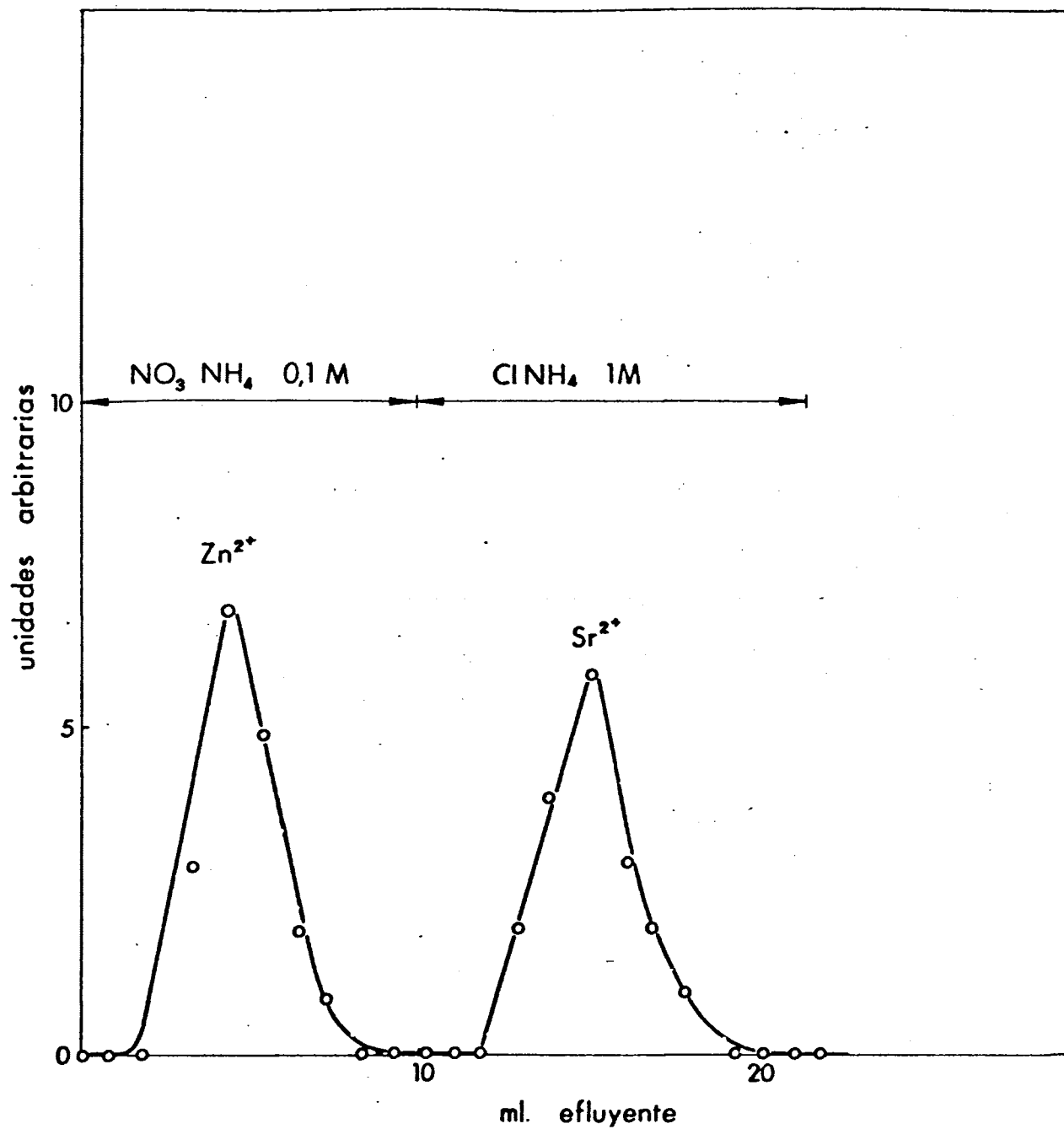


Fig. 83 - Separación por elución de Zn^{2+} y Sr^{2+}
 Columna: 1,5 g $MoZr(NH_4^+)$; $7,8 \times 0,8$ cm.

TABLA LXI

Separación cromatográfica de Zn^{2+} y Ba^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 2\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 6,5 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml NO_3NH_4 1M
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Zn } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Ba } 0,01\text{M}] =$ $= 0,65\text{mg Zn}^{2+} + 1,37\text{mg Ba}^{2+}$
velocidad de fijación	0,65 ml/min.
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,60 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	4 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,70 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	12 ml

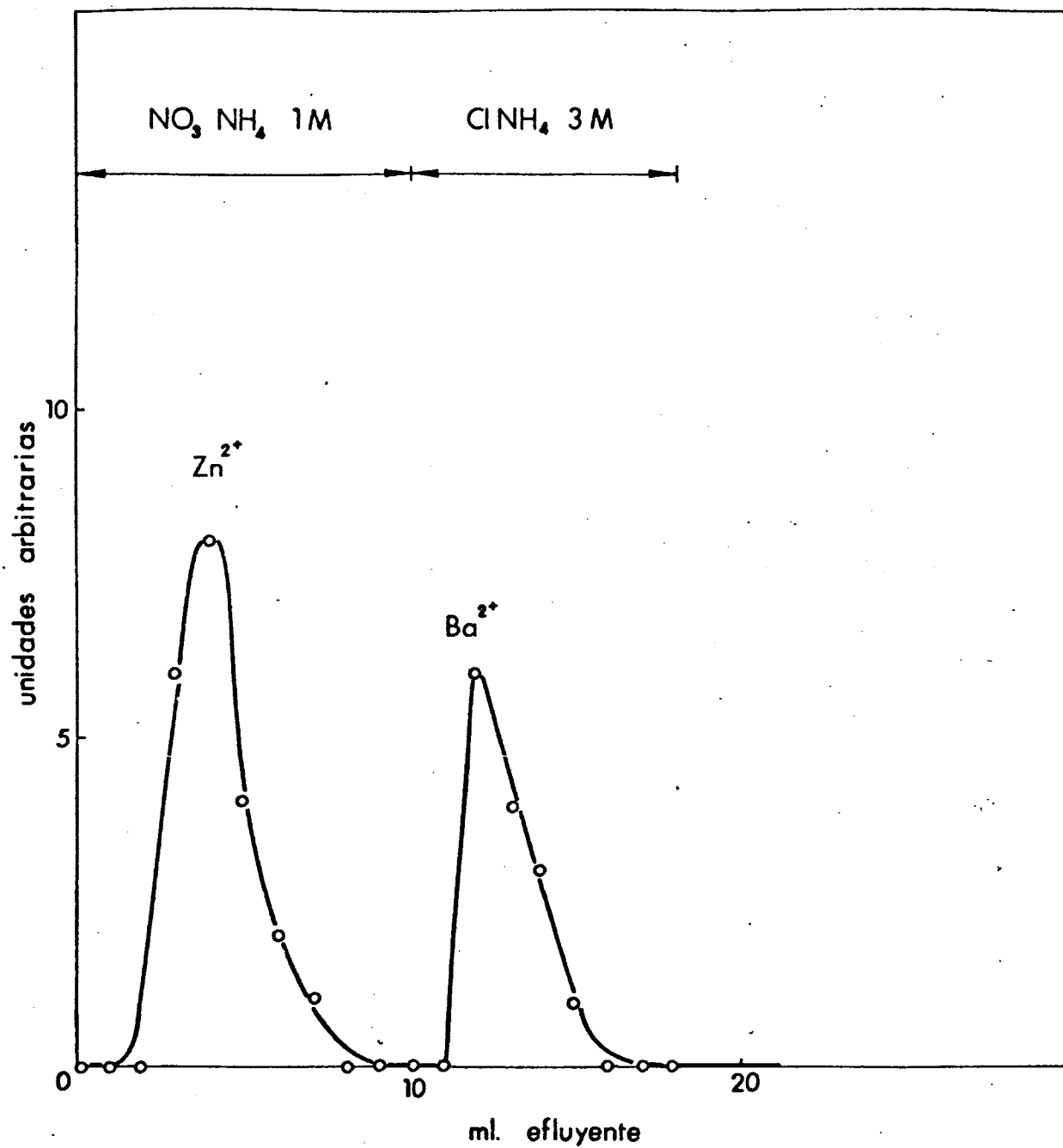


Fig. 84.- Separación por elución de Zn^{2+} y Ba^{2+}
 Columna: 0,5g $Mo Zr(NH_4^+)$;

TABLA LXII

Separación cromatográfica de Ca^{2+} y Sr^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$1,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 4\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 7,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml NO_3NH_4 0,1M
masa de cationes a fijar y eluir	$1\text{ml } [(\text{NO}_3)_2\text{Ca } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Sr } 0,01\text{M}] =$ $= 0,40\text{mg } \text{Ca}^{2+} + 0,87\text{mg } \text{Sr}^{2+}$
velocidad de fijación	0,60 ml/min.
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,65 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	8 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,70 ml/min
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	16 ml

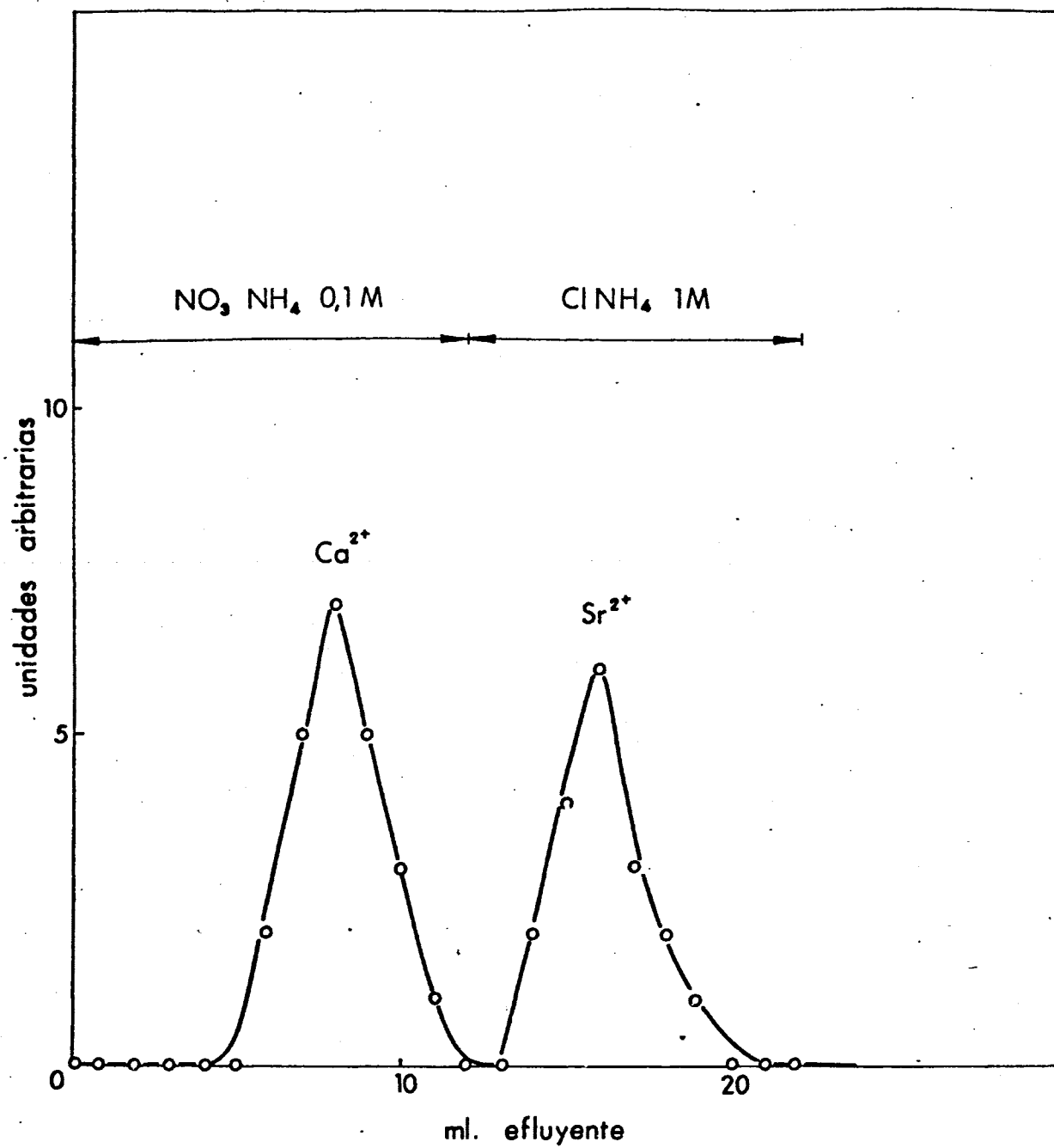


Fig. 85.- Separación por elución de Ca^{2+} y Sr^{2+}

Columna: 1,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $7,8 \times 0,8$ cm.

Siguiendo con las separaciones de dos cationes, hemos llevado a cabo la separación de Ca^{2+} y Ba^{2+} , utilizando ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) y ClNH_4 3M para el Ba^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXIII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 86, en la que puede observarse que la separación de Ca^{2+} y Ba^{2+} es perfecta y las eluciones son totalmente cuantitativas.

La única pareja que todavía no habíamos separado es la formada por Sr^{2+} y Ba^{2+} . El Sr^{2+} puede ser eluido con ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) y el Ba^{2+} con ClNH_4 3M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXIV. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 87, en la que puede observarse que la separación es perfecta y las eluciones son cuantitativas.

Seguidamente hemos llevado a cabo las separaciones de dos cationes, en los que se ha variado su concentración viendo qué influencia ejerce el elemento mayoritario. En primer lugar hemos realizado la separación de Cd^{2+} y Zn^{2+} , encontrándose el Zn^{2+} diez veces más concentrado que el Cd^{2+} . Como eluyente del Cd^{2+} hemos empleado una mezcla formada por INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) +

TABLA LXIII

Separación cromatográfica de Ca^{2+} y Ba^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,5\text{g MoZr}(\text{NH}_4^+) + 2\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 6,8 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	$3\text{ml ClNH}_4\ 0,5\text{M} + \text{tampón AcOH/AcO}^- 0,1\text{M}$ (pH = 4,5)
masa de cationes a fijar y eluir	$1\text{ml } [(\text{NO}_3)_2\text{Ca } 0,01\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Ba } 0,01\text{M}] =$ $= 0,40\text{mg Ca}^{2+} + 1,37\text{mg Ba}^{2+}$
velocidad de fijación	0,50 ml/min.
eluyente	$\text{ClNH}_4\ 0,5\text{M} + \text{AcOH/AcO}^- 0,1\text{M}$ (pH = 4,5)
velocidad de elución	0,50 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	4 ml
eluyente	$\text{ClNH}_4\ 3\text{M}$
velocidad de elución	0,55 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	11 ml

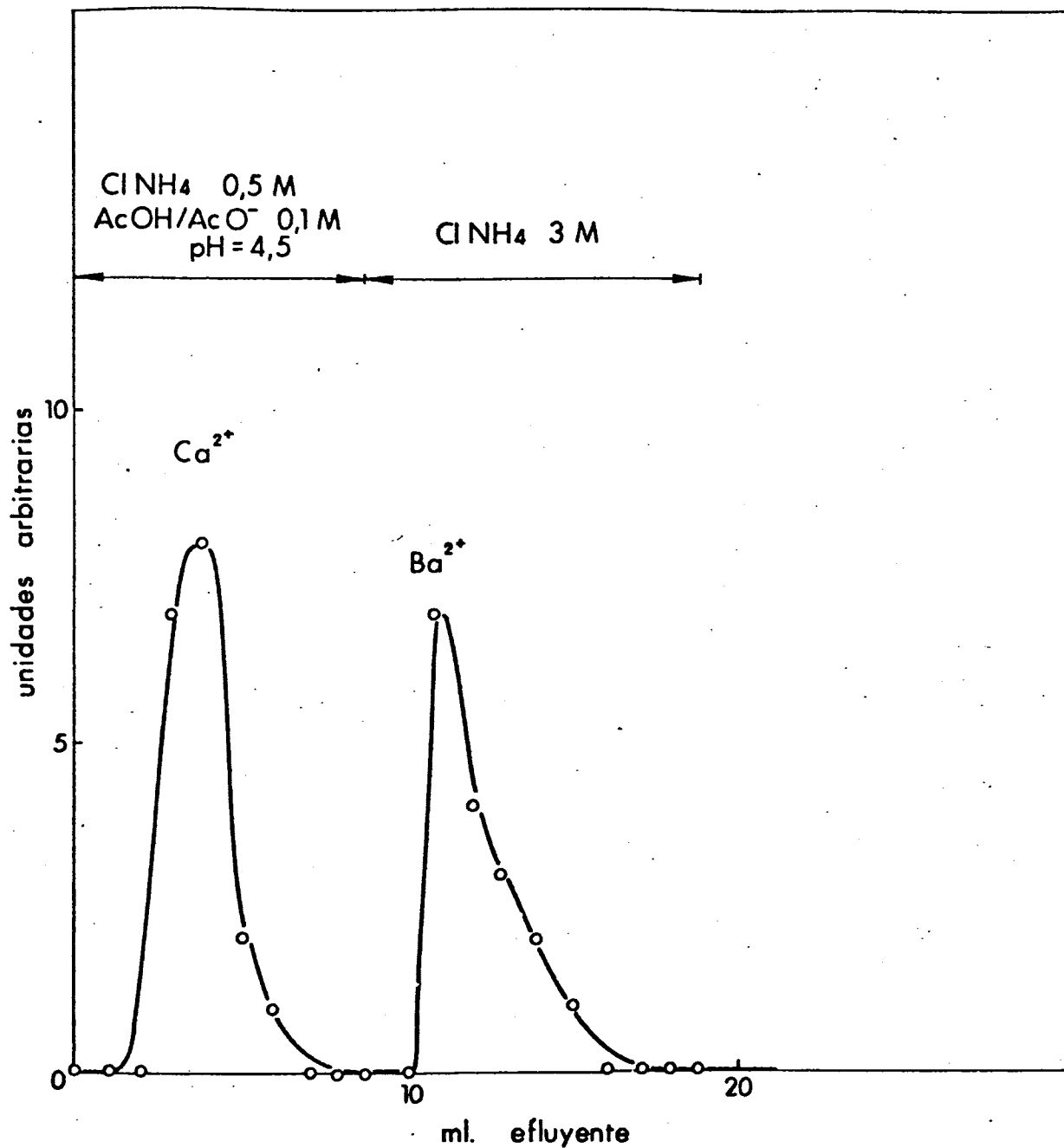


Fig. 86.- Separación por elución de Ca^{2+} y Ba^{2+}
 Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.

TABLA LXIV

Separación cromatográfica de Sr^{2+} y Ba^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 6,8 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M] = = 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,70 ml/min.
eluyente	ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)
velocidad de elución	0,65 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	4 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,70 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	12 ml/min.

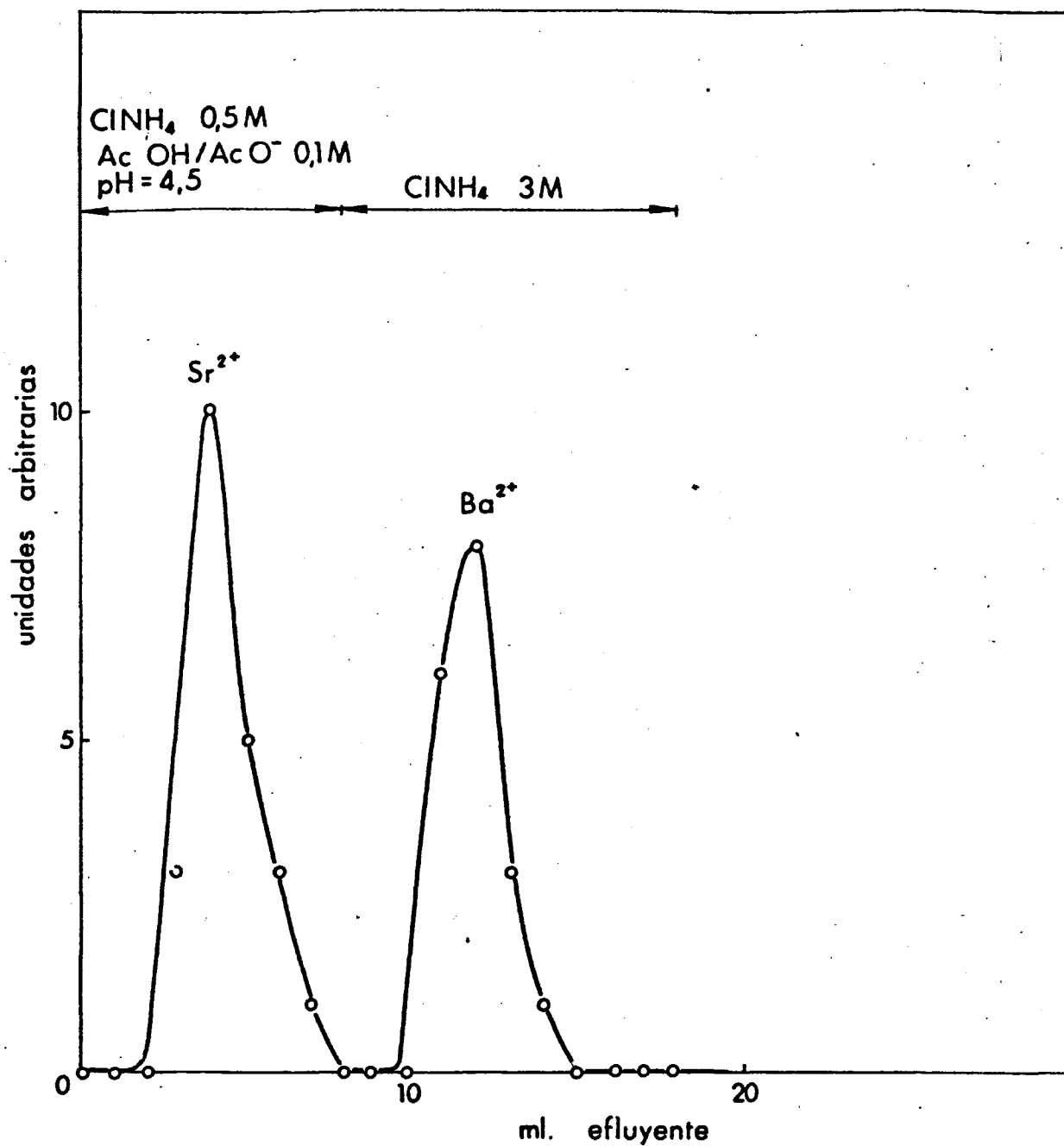


Fig. 87.- Separación por elución de Sr^{2+} y Ba^{2+}
Columna: 0,5 g $\text{Mo Zr(NH}_4^+)$; $6,8 \times 0,5$ cm.

+ metanol (40%) y como eluyente del Zn^{2+} NO_3NH_4 1M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXV. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 88, en la que puede apreciarse que la separación de Cd^{2+} y Zn^{2+} , estando uno respecto al otro diez veces más diluido, es posible aún cuando el error que se comete en la elución del Cd^{2+} es mayor, pues el catión sale diluido. Hemos logrado esta separación debido a que la columna utilizada es muy eficaz, cumpliéndose la condición de que su altura sea diez veces su diámetro.

En las mismas condiciones expuestas anteriormente, hemos separado el Cd^{2+} del Ca^{2+} , estando el Cd^{2+} diez veces más diluido que el Ca^{2+} . Hemos empleado el mismo eluyente para el Cd^{2+} y ClNH_4 1M para el Ca^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran expuestos en la Tabla LXVI. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 89, en la que puede observarse que puede llevarse a cabo dicha separación pero como habíamos dicho anteriormente, el error que se comete en la elución del Cd^{2+} es muy grande.

Por último y dentro de este apartado relativo a las separaciones de dos cationes, hemos realizado la de Cd^{2+} y Zn^{2+} , estando el Cd^{2+} cien veces más diluido que el

TABLA LXV

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Zn^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,9 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,001M + $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M] = 0,11 mg Cd^{2+} + 0,65 mg Zn^{2+}
velocidad de fijación	0,70 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	4 ml
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	16 ml

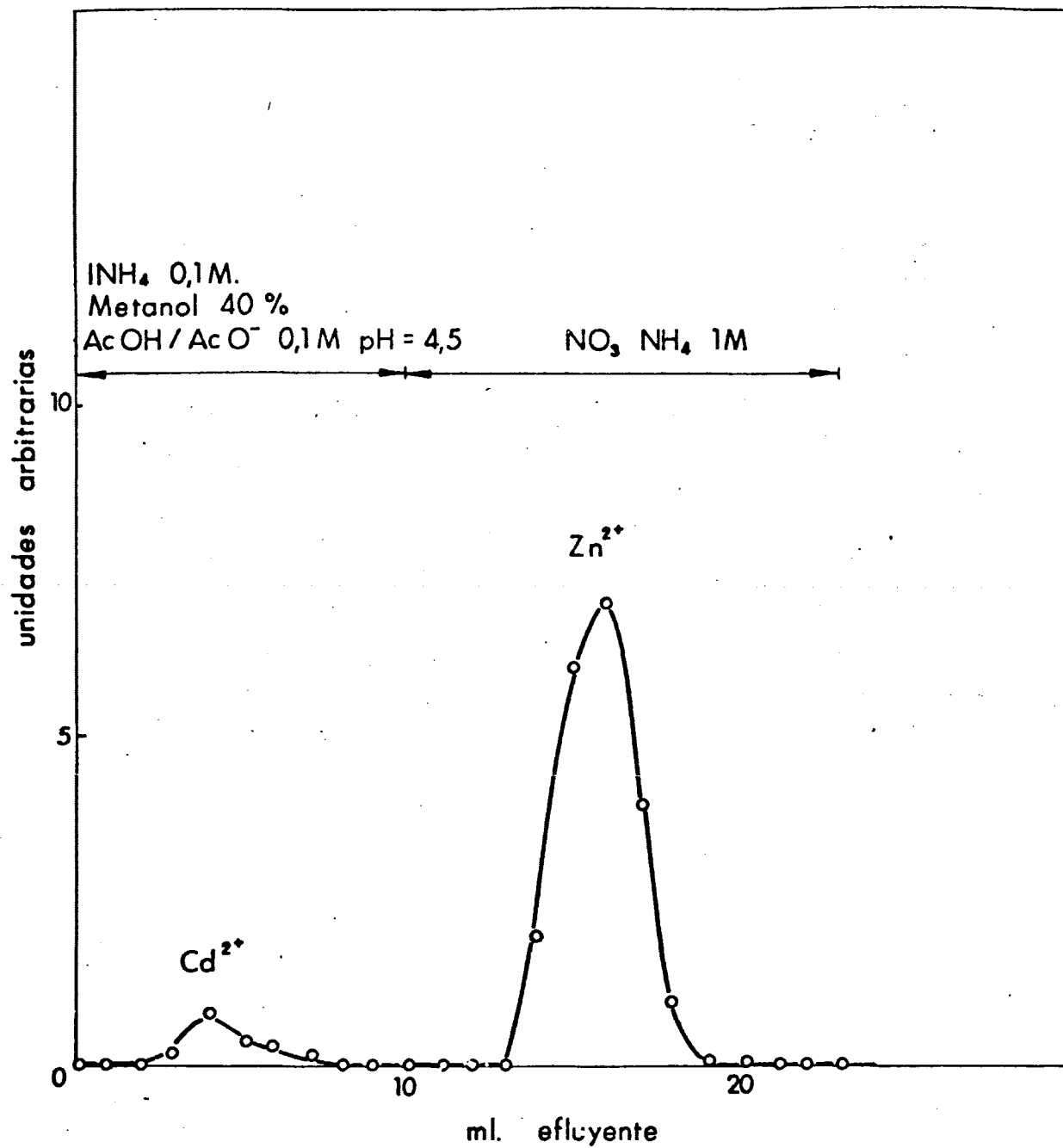


Fig. 88 - Separación por elución de 0,001 m. moles de Cd²⁺, de 0,01 m. moles de Zn²⁺.
Columna: 1,5 g Mo Zr (NH₄⁺); 7,9 × 0,8 cm.

- 439 -

TABLA LXVI

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Ca^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,9 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd} 0,001\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Ca} 0,01\text{M}] =$ 0,11mg Cd^{2+} + 0,40 mg Ca^{2+}
velocidad de fijación	0,85 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	7 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	14 ml

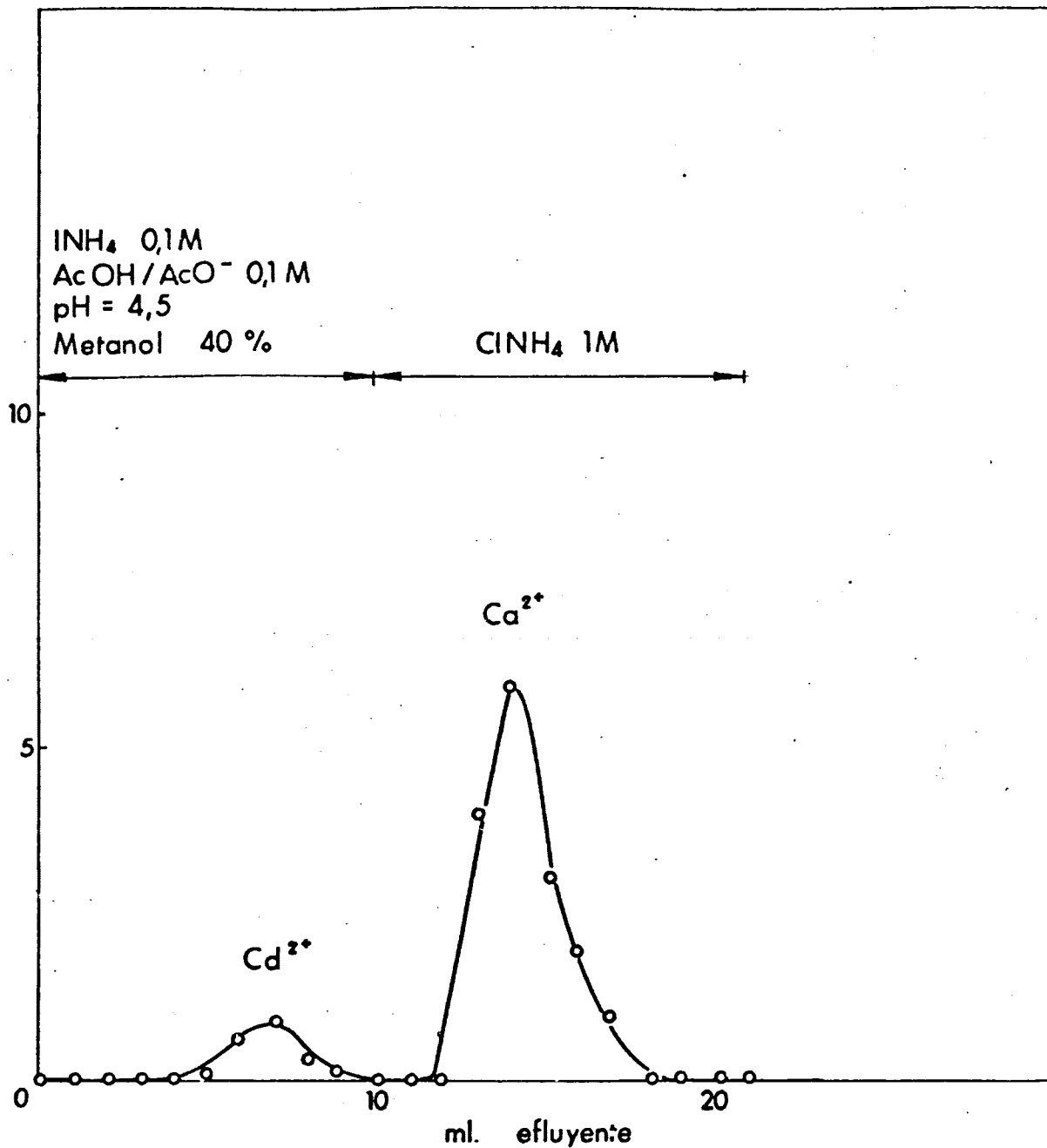


Fig. 89.- Separación por elución de 0,001 m. moles de Cd²⁺ de 0,01 m. moles de Ca²⁺.

Columna: 1,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 7,9 × 0,8 cm.

Zn^{2+} . Los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXVII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 90, en la que observamos que incluso cuando el Cd^{2+} está menos concentrado que el Zn^{2+} , puede llevarse a cabo la separación, teniendo en cuenta los errores cometidos en la elución del Cd^{2+} .

III.9.2) Estudio experimental de la elución cromatográfica de mezclas de tres cationes, por elución en columnas de molibdato de circonio en forma amónica.

En este apartado exponemos las experiencias realizadas para llevar a cabo la separación cromatográfica de mezclas de tres cationes, por elución en columnas de molibdato de circonio en forma amónica. En primer lugar hemos separado una mezcla formada por Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ba^{2+} , utilizando como eluyente del Cd^{2+} INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%), del Zn^{2+} NO_3NH_4 1M y del Ba^{2+} ClNH_4 3M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXVIII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 91, en la que puede observarse que la separación de los tres cationes anteriormente mencionados, es totalmente satisfactoria y las eluciones son cuantitativas.

TABLA LXVII

Separación cromatográfica de Cd^{2+} y Zn^{2+} por elución
en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ ÷ 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,9 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) ÷ metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd} 0,001\text{M} + (\text{NO}_3)_2\text{Zn} 0,1\text{M}] =$ 1,12mg Cd^{2+} ÷ 6,53mg Zn^{2+}
velocidad de fijación	0,85 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) ÷ metanol (40%)
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	2 ml
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	12 ml

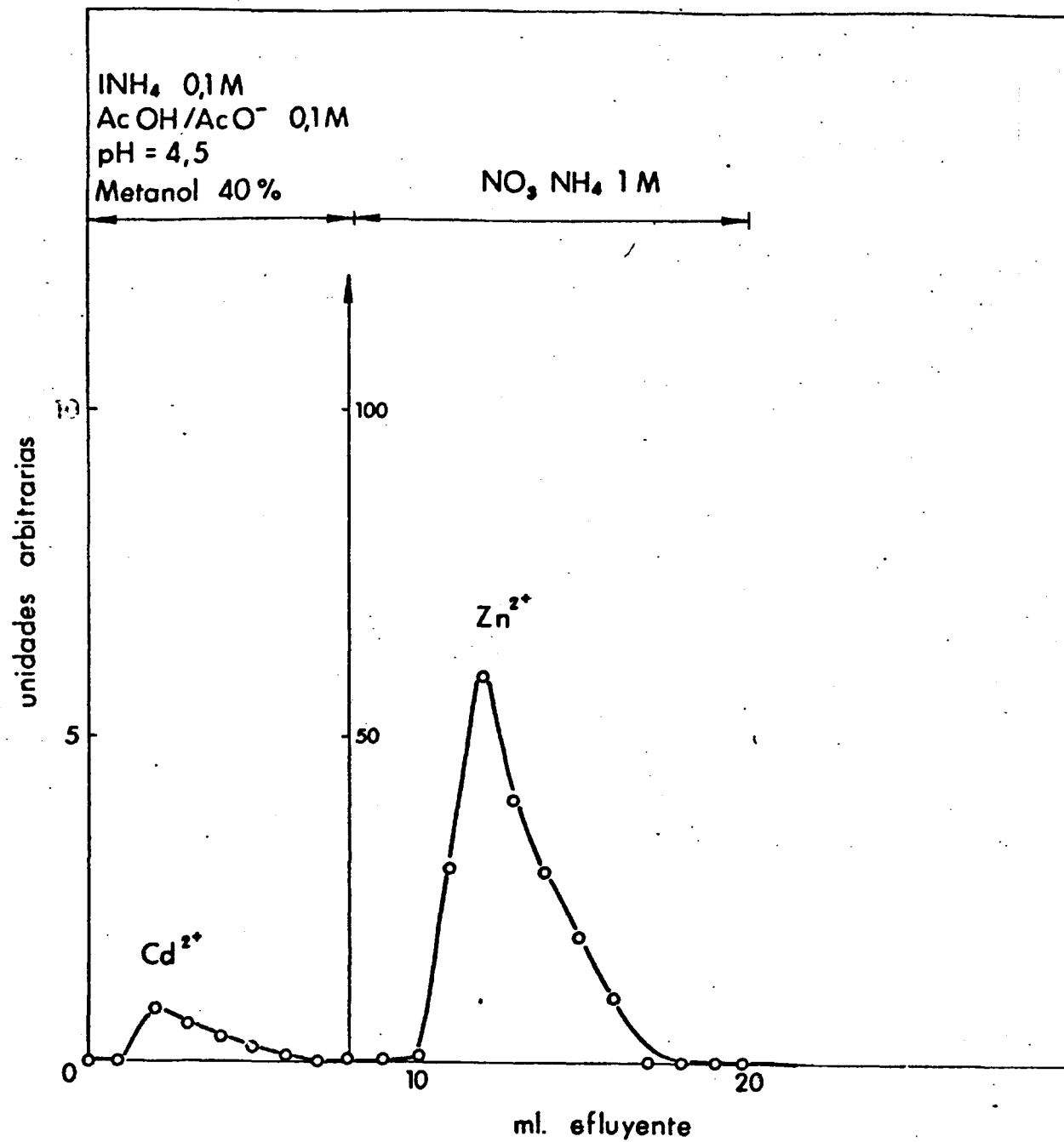


Fig. 90.- Separación por elución de 0,001m. moles de Cd²⁺, de 0,1m. moles de Zn²⁺.

Columna : 1,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 7,9 × 0,8 cm.

Separación cromatográfica de Cd^{2+} , Zn^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 6,5 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M + + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M] = 1,12mg Cd^{2+} + + 0,65mg Zn^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,75 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,70 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	14 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,60 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	22 ml

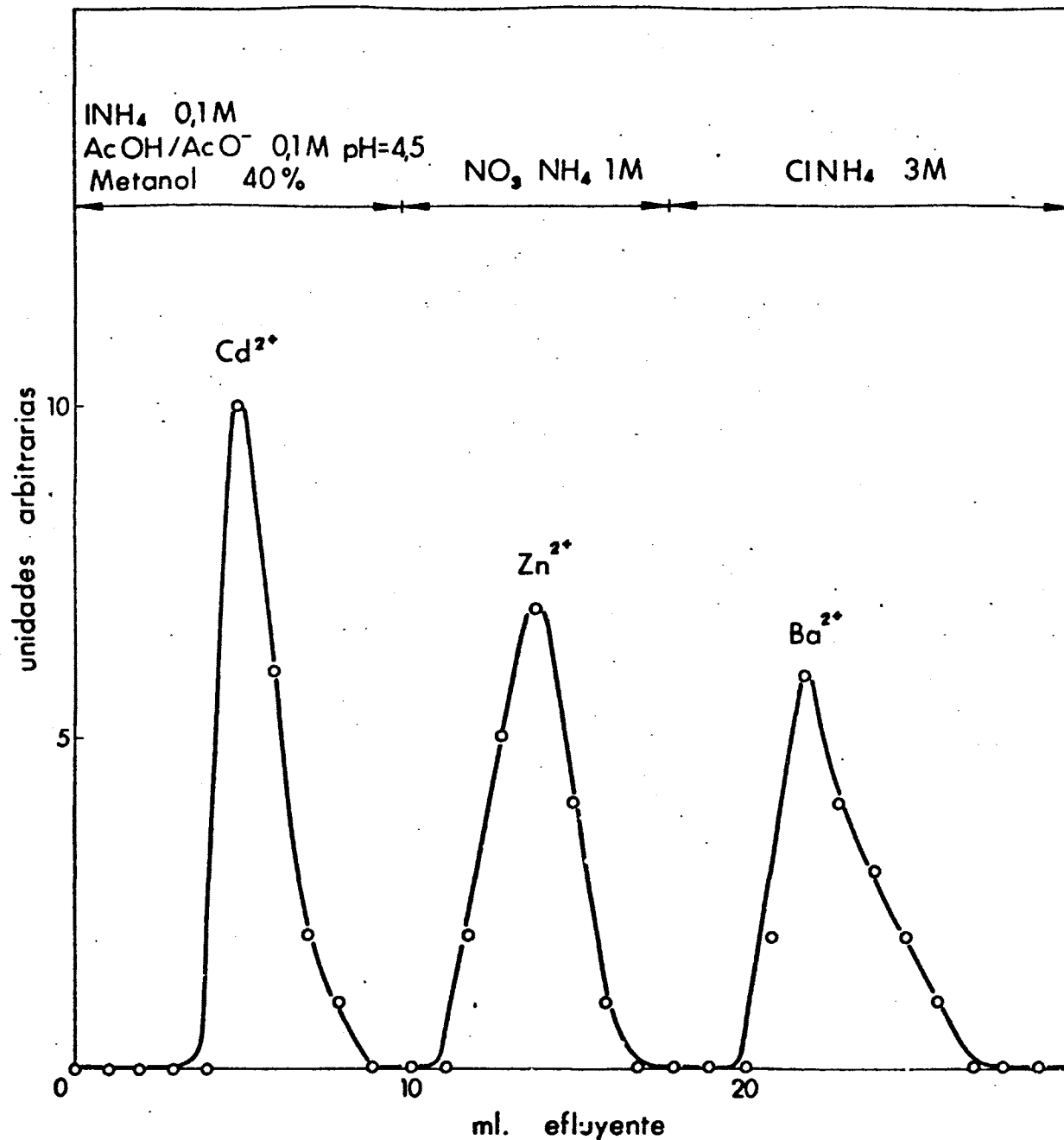


Fig. 91.- Separación por elución de Cd²⁺, Zn²⁺ y Ba²⁺
Columna: 0,5g Mo Zr(NH₄⁺); 6,5 × 0,5 cm.

A continuación hemos llevado a cabo la separación de Cd^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} utilizando los mismos eluyentes que en el caso anterior para el Cd^{2+} y Ba^{2+} y ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5), para el Sr^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXIX. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 92, en la que puede apreciarse que la separación es perfecta y al igual que en los casos anteriores las eluciones son cuantitativas.

Por último hemos realizado la separación de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , utilizando como eluyente del Ca^{2+} NO_3NH_4 0,1M, como eluyente del Sr^{2+} ClNH_4 1M y como eluyente del Ba^{2+} ClNH_4 3M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXX. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 93, en la que se aprecia que la separación es buena, aunque los picos son un poco más anchos que en las otras separaciones. A pesar de que los coeficientes de reparto de estos tres cationes son muy parecidos en nuestras condiciones de trabajo, hemos podido realizar la elución simultánea de los mismos, constituyendo una importante separación de los componentes de una serie homóloga.

Separación cromatográfica de Cd^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 2g polvo de vidrio
columna	longitud: 6,9 cm diámetro: 0,5 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $/(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M/ = 1,12mg Cd^{2+} + + 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,85 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	ClNH_4 0,5M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5)
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	15 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	22 ml

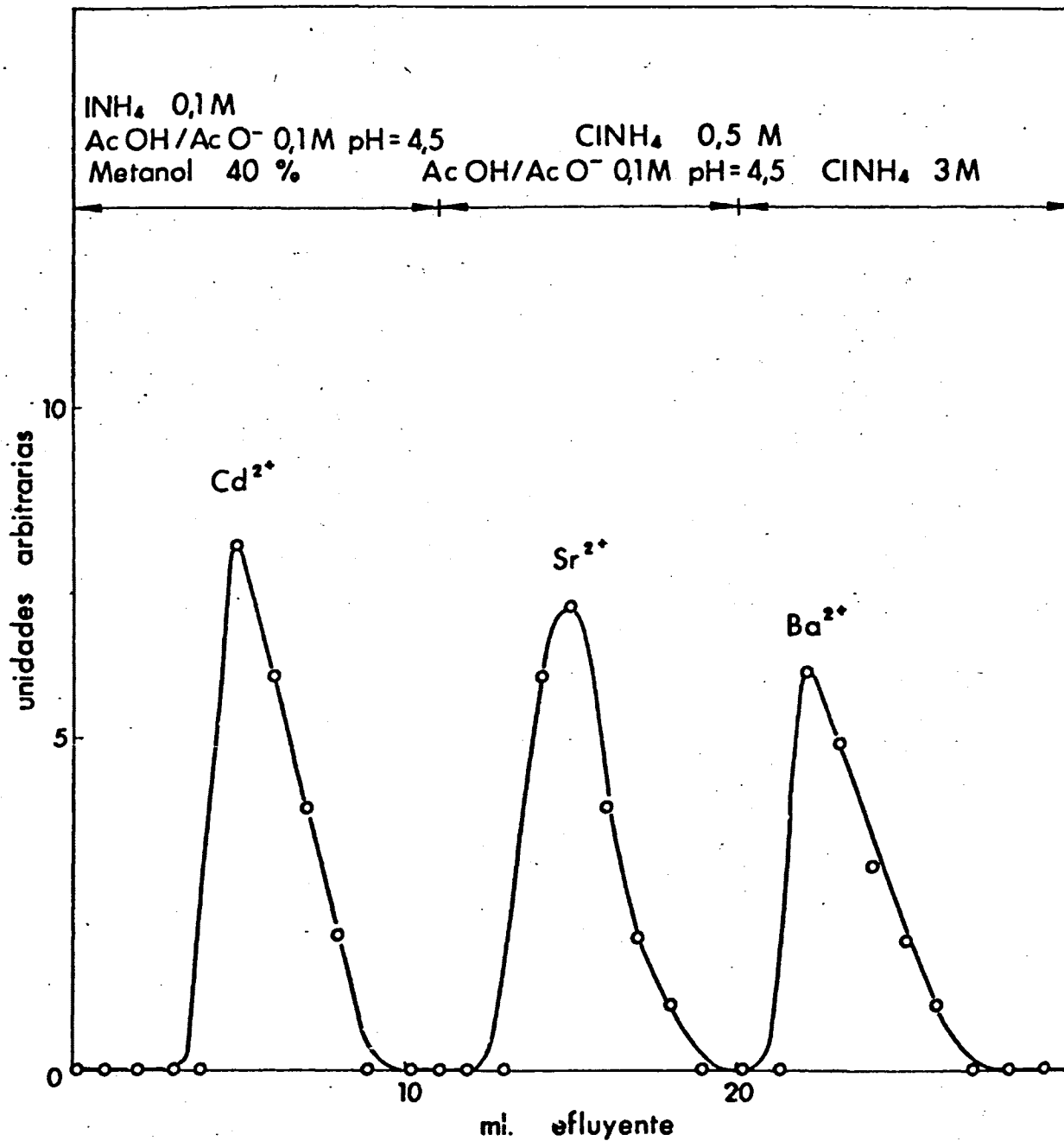


Fig. 92.- Separación por elución de Cd²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺
 Columna : 0,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 6,9 x 0,5 cm.

TABLA LXX

Separación cromatográfica de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml NO_3NH_4 0,1M
masa de cationes a fijar y eluir	1ml / $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M/ = 0,40mg Ca^{2+} + 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,55 ml/min.
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,50 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	9 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,60 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	16 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,55 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	24 ml

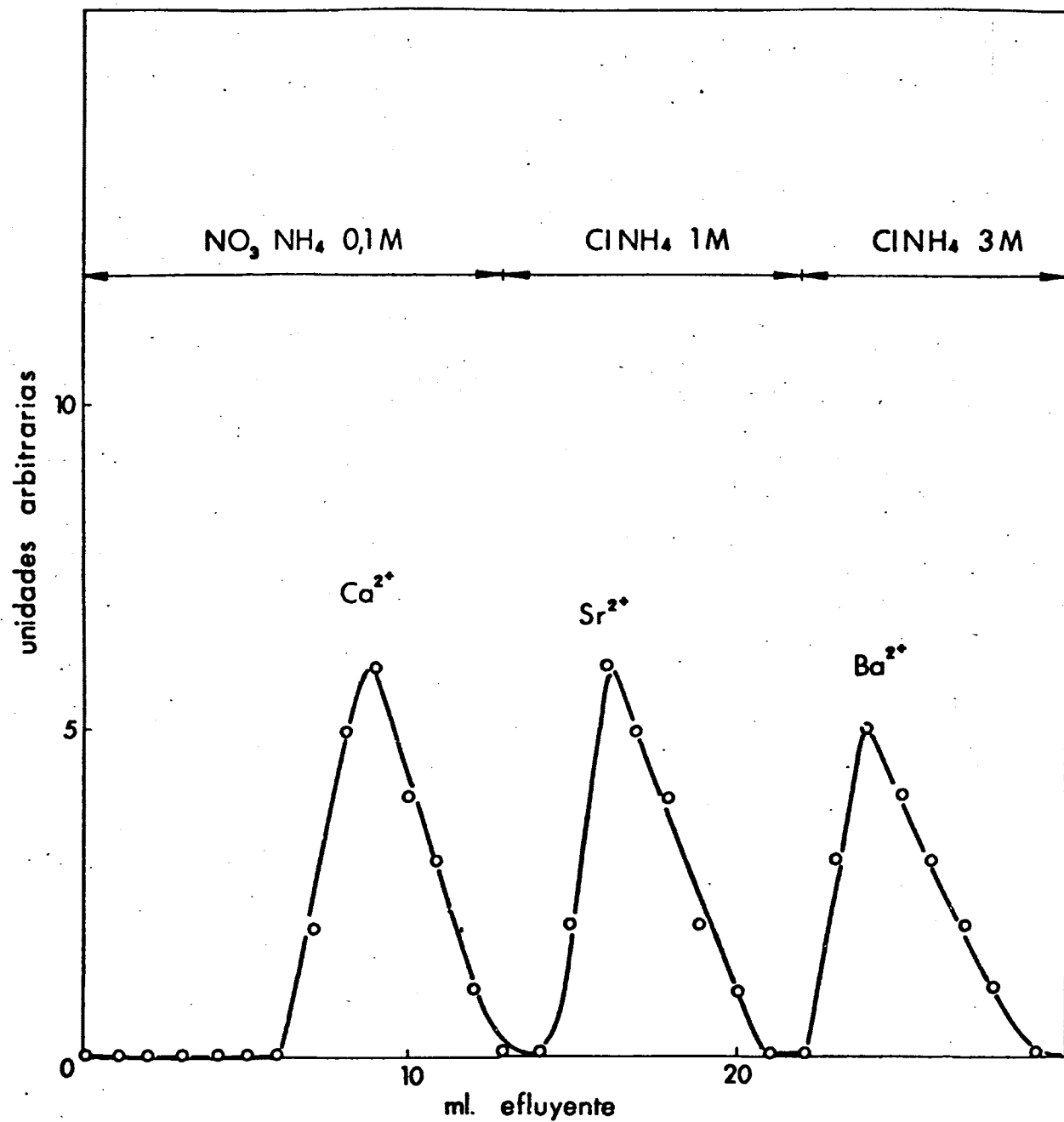


Fig. 93 .- Separación por elución de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}
 Columna: 1,5 g $\text{Mo Zr}(\text{NH}_4^+)$; $7,8 \times 0,8$ cm.

III.9.3) Estudio experimental de la elución cromatográfica de mezclas de más de tres cationes, por elución en columnas de molibdato de circonio en forma amónica.

Como final de nuestro estudio de separaciones cromatográficas por elución en columnas de molibdato de circonio en forma amónica, de mezclas de cationes de concentraciones conocidas, hemos realizado una serie de experiencias en las que hemos hecho separaciones múltiples de los mismos. Así hemos llevado a cabo la separación de Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , utilizando como eluyente del Cd^{2+} INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%), como eluyente del Ca^{2+} NO_3NH_4 0,1M, como eluyente del Sr^{2+} ClNH_4 1M y como eluyente del Ba^{2+} ClNH_4 3M. Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXXI. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 94, en la que puede observarse que la elución simultánea de los cuatro cationes es perfecta y totalmente cuantitativa.

A continuación hemos realizado la separación de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , utilizando INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%) como eluyente del Zn^{2+} , NO_3NH_4 0,1M como eluyente del Ca^{2+} , ClNH_4 1M como

Separación cromatográfica de Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g plover de vidrio
columna	longitud: 7,9 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M + + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M] = = 1,12mg Cd^{2+} + 0,40mg Ca^{2+} + + 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,75 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,70 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	5 ml
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	17 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	27 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,75 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	37 ml

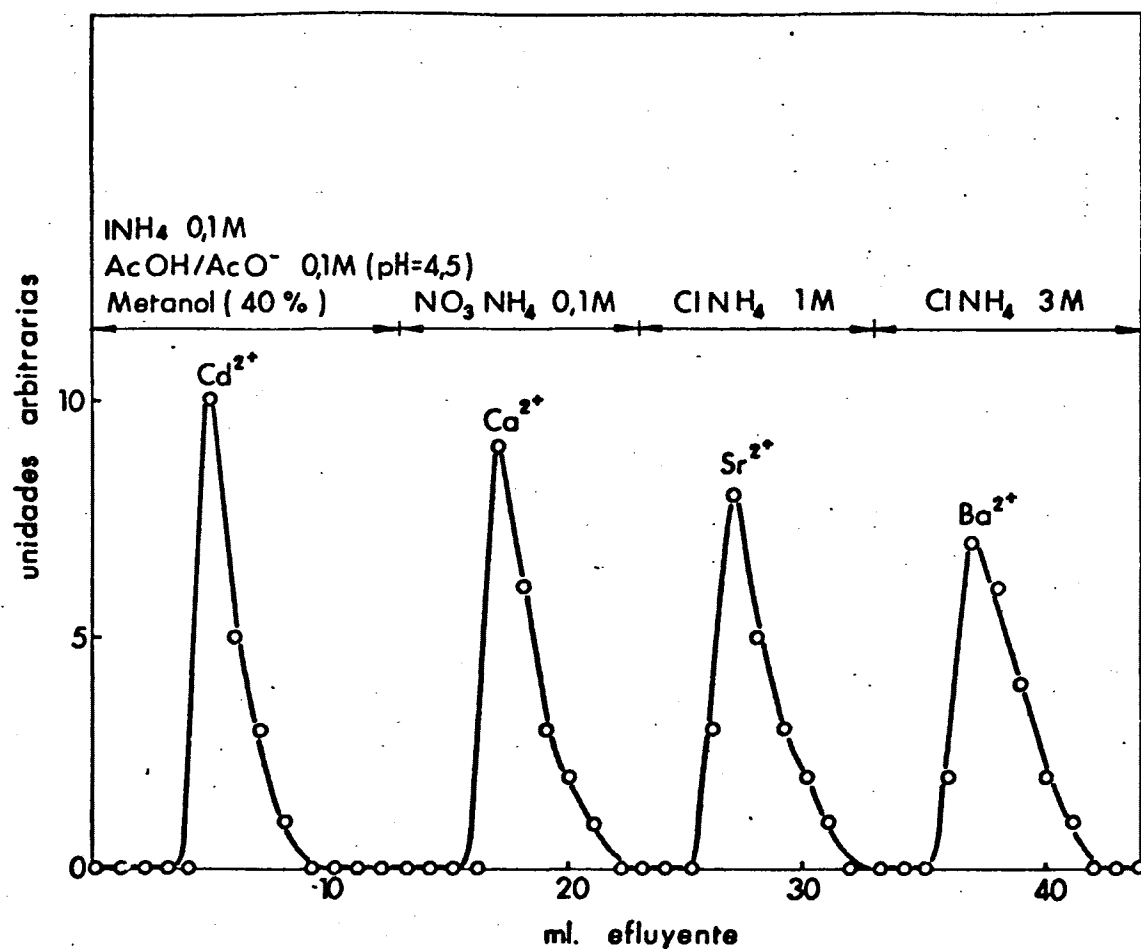


Fig. 94. - Separación por elución de Cd²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺
Columna: 1,5 g Mo Zr(NH₄⁺); 7,9 x 0,8 cm.

eluyente del Sr^{2+} y ClNH_4 3M como eluyente del Ba^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXXII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en Figura 95, en la que se observa que la elución del Zn^{2+} no es del todo cuantitativa.

Finalmente hemos realizado la separación de los cinco cationes estudiados, utilizando como eluyente del Cd^{2+} INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%), INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%) como eluyente del Zn^{2+} , NO_3NH_4 0,1M como eluyente del Ca^{2+} , ClNH_4 1M como eluyente del Sr^{2+} y ClNH_4 3M como eluyente del Ba^{2+} . Todos los parámetros referentes a esta separación se encuentran en la Tabla LXXIII. Las curvas de elución correspondientes se encuentran representadas en la Figura 96, en la que se aprecia que hemos logrado la separación total de los cinco cationes estudiados, aún cuando el Zn^{2+} no se obtiene cuantitativamente.

TABLA LXXII

Separación cromatográfica de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	0,25g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 0,75g polvo de vidrio
columna	longitud: 1,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $[(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M] = = 0,65mg Zn^{2+} + 0,40mg Ca^{2+} + + 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,80 ml/min.
eluyente	INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%)
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	6 ml
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,95 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	15 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	25 ml
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	35 ml

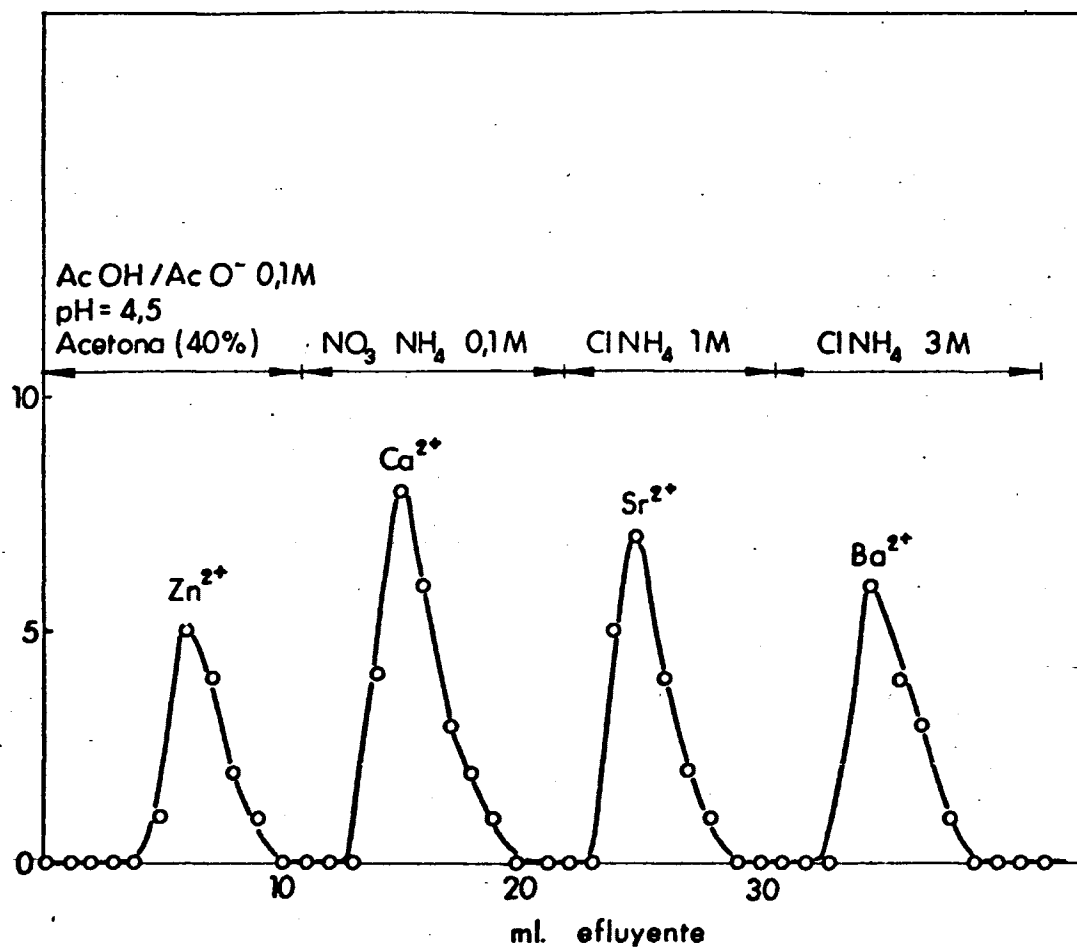


Fig. 95.- Separación por elución de Zn²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺
Columna: 0,25 g. Mo Zr(NH₄⁺); 1,8 × 0,8 cm.

Separación cromatográfica de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por
elución en columnas de $\text{NoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	$0,25\text{g NoZr}(\text{NH}_4^+) + 0,75\text{g polvo de vidrio}$
columna	longitud: 1,8 cm diámetro: 0,8 cm.
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml $/[(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ 0,01M + + $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$ 0,01M + $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ 0,01M] = 1,12mg Cd^{2+} + + 0,65mg Zn^{2+} + 0,40mg Ca^{2+} + + 0,87mg Sr^{2+} + 1,37mg Ba^{2+}
velocidad de fijación	0,80 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	6 ml
eluyente	INH_4 2M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + acetona (40%)
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	17 ml
eluyente	NO_3NH_4 0,1M
velocidad de elución	0,80 ml/min.
elemento eluido	Ca^{2+}
$(V_m)_{\text{Ca}^{2+}}$	26 ml
eluyente	ClNH_4 1M
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Sr^{2+}
$(V_m)_{\text{Sr}^{2+}}$	34 ml/min.
eluyente	ClNH_4 3M
velocidad de elución	0,85 ml/min.
elemento eluido	Ba^{2+}
$(V_m)_{\text{Ba}^{2+}}$	45 ml

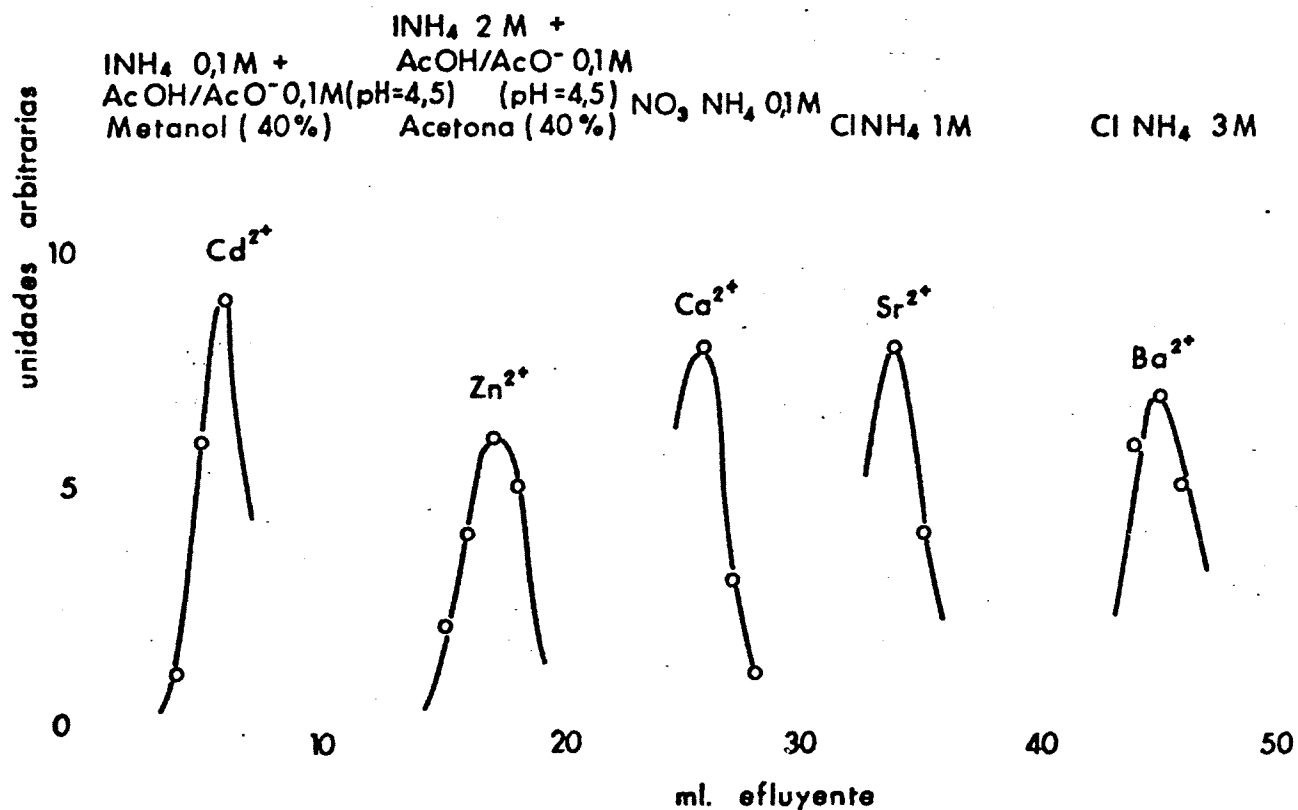


Fig. 96.- Separación por elución de Cd²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺.
Columna: 0,25 g Mo Zr (NH₄⁺); 1,8 × 0,8 cm.

III.9.4) Aplicación del método de separación cromatográfica al análisis de una muestra patrón.

Con objeto de llevar a cabo una aplicación práctica de los resultados obtenidos en nuestras experiencias, hemos realizado el análisis del contenido en Zn y en Cd de una muestra patrón, después de efectuar la separación previa de ambos elementos, mediante una elución cromatográfica en una microcolumna de molibdato de circonio en forma amónica y obtenido mediante el método puesto a punto por nosotros.

La muestra patrón suministrada por HOEPFING GEBR, Hamburgo (Alemania Federal), tenía según el certificado la siguiente composición:

Pb :	41,38%
Zn :	5,49%
Cd :	6,49%
As :	0,70%
S :	13,70%

Modo operatorio.- Se ha pesado exactamente 1,0000g de muestra y se ha tratado prolongadamente con agua regia hasta casi sequedad y formación de un residuo blando que hemos separado del resto por filtración, después de ponerlo en suspensión con ClH diluido. Los líquidos de filtrado y lavado han sido llevados a un volumen de 200cc, después de

neutralizar parte de la acidez resultante con tampón AcOH/AcO^- ($\text{pH} = 4,5$). De esta disolución han sido tomadas varias alícuotas de 1ml y fijadas en la cima de una microcolumna de molibdato de circonio en forma amónica, previamente equilibrada con una disolución formada por INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) + metanol (40%) a una velocidad de 0,80 ml/min. A continuación se ha inyectado el eluyente formado por INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M ($\text{pH} = 4,5$) + metanol (40%). Después de recogerse 11 tubos hemos cambiado a un eluyente formado por NO_3NH_4 1M. Las fracciones recogidas han sido valoradas con EDTA en medio amoniacal y en presencia de negro de eriocromo T como indicador. Todos los parámetros necesarios para llevar a cabo esta separación se encuentran en la Tabla LXXIV. Las curvas de elución correspondientes están representadas en la Figura 97, en la que puede observarse que la separación es perfecta.

Los resultados obtenidos ya referidos a la masa de muestra están expuestos en la Tabla LXXV.

TABLA LXXIV

Separación cromatográfica de una mezcla de Zn^{2+} y Cd^{2+} procedente de una muestra patrón, por elución en columnas de $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$

cambiador	1,5g $\text{MoZr}(\text{NH}_4^+)$ + 4g polvo de vidrio
columna	longitud: 7,8 cm diámetro: 0,8 cm
equilibrado	3ml INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
masa de cationes a fijar y eluir	1ml Zn^{2+} + Cd^{2+} de concentración desconocida
velocidad de fijación	0,80 ml/min.
eluyente	INH_4 0,1M + tampón AcOH/AcO^- 0,1M (pH = 4,5) + metanol (40%)
velocidad de elución	0,85ml/min.
elemento eluido	Cd^{2+}
$(V_m)_{\text{Cd}^{2+}}$	7 ml
eluyente	NO_3NH_4 1M
velocidad de elución	0,90 ml/min.
elemento eluido	Zn^{2+}
$(V_m)_{\text{Zn}^{2+}}$	17 ml

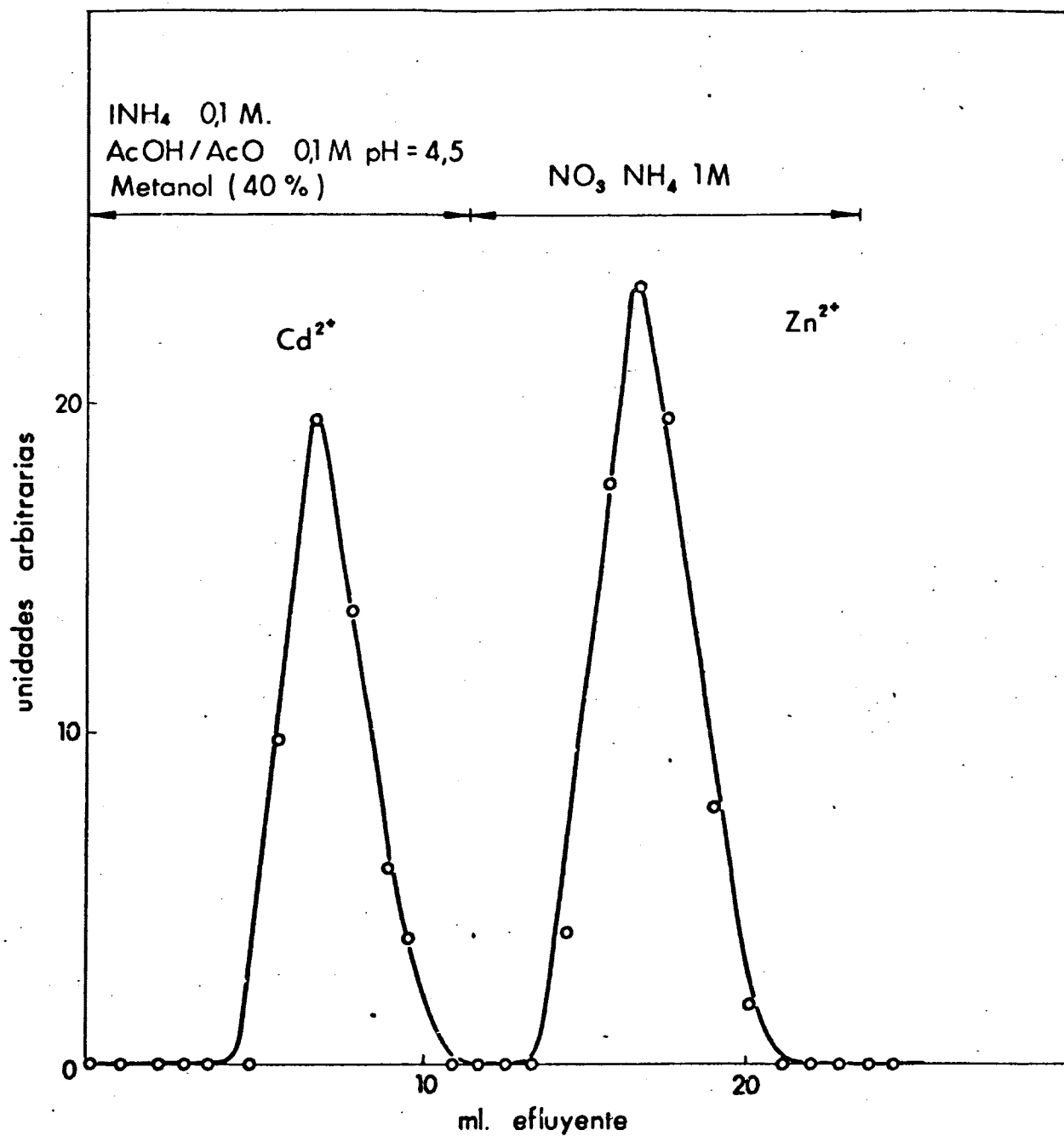


Fig. 97 - Separación por elución de Cd²⁺ y Zn²⁺ en la muestra patron.

Columna: 1,5 g. Mo Zr(NH₄⁺): 7,8 × 0,8 cm.

TABLA LXXV

Resultados experimentales obtenidos en la separación y análisis de Cd y Zn contenidos en la muestra patrón.

mg de Cd en 1,0000g de muestra	mg de Cd ha- llados en 1,0000g de muestra	mg de Zn en 1,0000g de muestra	mg de Zn ha- llados en 1,0000g de muestra
64,9	60,6	54,9	49,7
"	61,4	"	50,0
"	62,6	"	51,0
"	59,6	"	49,0
"	59,2	"	48,4
	$\bar{x} = 60,7$		$\bar{x} = 49,6$

Desviación típica para el Cd : $s = 1,4$

Desviación típica para el Zn : $s = 1,0$

Como puede apreciarse, las medidas están bastante dispersas, pero al aplicar la regla del 4d, vemos que ninguno de los valores son rechazables. Para ver si el método es exacto calculamos el tanto por ciento de error relativo de la media, que en el caso del Cd será:

$$E = \left(\frac{\bar{x} - y}{y} \right) \cdot 100 \quad \text{es decir}$$

$$E_{Cd} = - 6,5\%$$

Para un nivel de probabilidad del 99%, el error típico de la media será:

$$\bar{x} \pm SE = 60,7 \pm 9,1$$

El que los errores sean del mismo signo, nos hace pensar que hay un error sistemático, que puede tener su origen en el tratamiento de la muestra antes de aplicarle el método de separación cromatográfica.

Para indicar la exactitud del método analítico, se ha de emplear un dato estadístico llamado sesgo (B) y que se expresa por la fórmula:

$$B = E \pm \frac{tS}{\sqrt{N}}$$

en donde E es el tanto por ciento de error relativo, t el coeficiente de Student, S la desviación típica en tanto por ciento respecto de la media, es decir:

$$S = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Para el caso del Cd, el sesgo tendrá el valor de

$$B = - 6,5 \pm 0,4\%$$

En el caso del Zn, el tanto por ciento de error relativo de la media será:

$$E_{Zn} = - 9,6\%$$

Para un nivel de probabilidad del 99%, el error típico de la media será:

$$\bar{x} \pm SE = 49,6 \pm 9,6$$

El sesgo tendrá el valor:

$$B = - 9,6 \pm 2,8\%$$

Efectivamente, pensamos que se cometen errores sistemáticos elevados en la fase de tratamiento de la muestra, por lo que el paso inmediato sería conocer la veracidad de esta afirmación, llevando a cabo análisis de los residuos, pero ello no ha sido posible por escasez de tiempo. De todas formas pensamos que el método propuesto, relativo a la separación cromatográfica de componentes Cd y Zn en micromuestras es aceptable, ya que dicho método de separación puede hacerse extensivo a muestras más complejas, por ejemplo las formadas por Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} .

IV.- C O N C L U S I O N E S

-1.- En el presente estudio hemos puesto a punto un método de preparación de molibdato de circonio, mediante la técnica de precipitación en disolución homogénea, consistente en la redisolución mediante H_2O_2 (30% en peso) de un molibdato de circonio precipitado de forma clásica, volviendo a precipitar el producto previades trucción por ebullición prolongada del complejo MoO_5^{2-} formado en disolución clorhídrica. Este producto, estudiado mediante diferentes métodos analíticos presenta las siguientes características:

- 1.a) Los análisis químicos clásicos revelan una composición correspondiente a la fórmula empírica $(MoO_4H)_2ZrO.H_2O$.
- 1.b) Los análisis termogravimétricos, indican que el producto obtenido en nuestras condiciones de trabajo, presenta una elevada estabilidad térmica hasta $900^\circ C$, hecho importante a tener en cuenta a la hora del empleo de este tipo de producto como cambiador en medios de temperatura elevada , (sales fundidas, etc).
- 1.c) El estudio con el microscopio electrónico ha revelado que el molibdato de circonio obtenido convencionalmente es prácticamente amorfo, mientras que el obtenido por precipitación en disolución homogénea presenta una formación pseudocristalina y un ordenamiento cristalino, donde los cristales poseen formas longitudinales, probablemente prismáticas.
- 1.d) El estudio cristalográfico del molibdato de circonio obtenido por precipitación cinéticamente controlada, arroja los siguientes datos:
Sistema cristalino: ortorrómbico

Parámetros por celdilla unidad: $a = 20,75 \text{ \AA}$
 $b = 10,46 \text{ \AA}$
 $c = 17,28 \text{ \AA}$

Densidad calculada mediante
picnómetro: $2,430 \pm 0,124 \text{ g/cc.}$

Número de moléculas por celdilla unidad: 12

Densidad calculada por Rayos X: $2,37 \text{ g/cc.}$

Grupo espacial: $P_{222} \text{ ó } P_{mm2}$

- 2.- Hemos llevado a cabo el estudio experimental mediante el método potenciométrico de la condensación de molibdatos en medio ácido, haciendo variar tanto su concentración como la fuerza iónica de dichos medios, observando que los resultados obtenidos están totalmente de acuerdo con la bibliografía existente.
- 3.- Con objeto de recabar información acerca de la capacidad de intercambio del molibdato de circonio obtenido en nuestras condiciones de trabajo por precipitación cinéticamente controlada, hemos trazado la correspondiente curva de neutralización, relativa al equilibrio de intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$, observando que a pesar de tratarse de un producto cristalino no se obtienen puntos de equivalencia definidos, deduciéndose la existencia de grupos funcionales formados por ácidos débiles en el interior de la red cristalina. La variación de dicha capacidad de intercambio con el pH ha sido estudiada con ayuda de las curvas de saturación, revelando que la capacidad total se sitúa en la zona de pH comprendida entre 7 y 10, resultando ser de $1,25 \text{ meq./g.}$ A pH bajos, inferiores a 4, el producto tiende a destruirse por formación de compuestos condensados y a pH elevados, tiende a hidrolizarse formándose

hidróxido de circonio con capacidad de intercambio dis
tinta.

4.- En el estudio de los equilibrios de intercambio H^+ - metal divalente (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}) sobre molibdato de circonio en forma H^+ intercambiable, se aprecia que a pH bajos la fijación es débil, aumentando y alcanzando máximos a pH diferentes según el catión de que se trate y observándose algunas inversiones, por lo que las secuencias de fijación serán variables. Un hecho de gran importancia observado experimentalmente en este estudio, es la gran afinidad que presenta el producto cambiador en forma H^+ por el ión Ca^{2+} , fijándose más fuertemente que los demás a todos los valores de pH estudiados.

5.- El molibdato de circonio obtenido ha sido transforma-do mediante la reacción de intercambio H^+ - NH_4^+ co-rrespondiente, en su forma amónica intercambiable, utilizándolo así en el resto de nuestras experiencias . En este sentido ha sido empleado para estudiar la fi-jación de los cationes mencionados anteriormente, frente a la concentración de sal amónica en disolución (nitrato, cloruro o yoduro), observándose que en el caso del Zn^{2+} y del Cd^{2+} el primero presenta mayor afinidad que el segundo por el cambiador en todos los medios y en todos los intervalos de concentración estu-diados, así como que dicha afinidad disminuye con el aumento de la concentración de sal amónica.

El comportamiento de los cationes alcalinotérreos estudiados es análogo al del Zn^{2+} y Cd^{2+} , si bien los valores de los coeficientes de reparto son netamente más elevados, produciéndose una inversión en la pareja

Ca^{2+} - Sr^{2+} en medios concentrados de INH_4 , aunque de forma general los tres cationes siguen la secuencia clásica $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

6.- Con objeto de aumentar las diferencias de afinidad de los cationes estudiados por el cambiador inorgánico obtenido, hemos llevado a cabo medidas de coeficientes de reparto en medios semiacuosos yodurados a pH 4,5 (tamponado con tampón AcOH/AcO^-), utilizando como disolventes orgánicos metanol, etanol, propanol-1, propanol-2 y acetona, obteniéndose las siguientes conclusiones:

6.a) En medios metanólicos y con respecto a la pareja Zn^{2+} - Cd^{2+} puede observarse que el aumento del porcentaje de disolvente orgánico en la mezcla, disminuye bruscamente la afinidad del Cd^{2+} por el cambiador en el intervalo de concentración de INH_4 comprendido entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y $1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, mientras que la del Zn^{2+} permanece prácticamente invariable en ese intervalo de concentraciones, produciéndose un mínimo en la fijación de ambos cationes alrededor de $[\text{INH}_4] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$, probablemente como consecuencia del mínimo correspondiente a los factores de actividad. En el caso de los cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , el comportamiento es diferente. En efecto, al aumentar el tanto por ciento de disolvente orgánico y disminuir en consecuencia la constante dieléctrica, se produce un aumento de los correspondientes coeficientes de reparto en todo el intervalo de concentraciones estudiado, aunque también se aprecian los mínimos anteriormente señalados.

De los resultados obtenidos en estas experiencias concluimos finalmente que la afinidad del Cd^{2+} respecto del molibdato de circonio, es fuertemente disminuida al aumentar las concentraciones de INH_4 y de metanol en disolución, como consecuencia de la estabilización de los complejos yodurados correspondientes. En el caso de los alcalinotérreos, es únicamente el Ca^{2+} el que experimenta una variación notable cuando se aumentan las anteriores magnitudes, aumentando la afinidad en el intervalo de concentración de INH_4 comprendido entre 0,1 y 0,001M.

- 7.- Cuando se sustituye el metanol por el etanol, se obtienen en el caso del Cd^{2+} y el Zn^{2+} resultados análogos a los expuestos en el apartado anterior, aunque la influencia del etanol sobre la disminución de la afinidad del Cd^{2+} por el molibdato de circonio, es más débil que la que ejerce el metanol. En el caso de los iones alcalinotérreos estudiados, la disminución de la constante dieléctrica por la acción del etanol aumenta las diferencias de afinidad por el cambiador, disminuyendo el coeficiente de reparto del Ca^{2+} y aumentando enormemente el del Ba^{2+} , aumentando y disminuyendo el del Sr^{2+} según el porcentaje de alcohol en el medio, sin embargo en el intervalo de concentración de INH_4 comprendido entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y $1,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ los resultados obtenidos son análogos al caso anterior.
- 8.- El sistema propanol-1 - agua a diferentes concentraciones, ejerce escasa influencia comparativa sobre los coeficientes de reparto del Zn^{2+} y del Cd^{2+} en todo el intervalo de concentración de INH_4 estudiado, sobre todo

en medios en que los porcentajes de disolvente orgánico son del 20 y 40%. En cambio, a 60% en propanol - 1 el Cd^{2+} sufre una gran disminución en la afinidad pasando ésta por un pronunciado máximo a $[\text{NH}_4^+]=1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$, como consecuencia del aumento de la estabilidad de los complejos yodurados en disolución. La afinidad del Zn^{2+} en estas condiciones, por el contrario, aumenta al disminuir la constante dieléctrica del medio. También con la disminución de la constante dieléctrica aumentan las diferencias de afinidad de los cationes alcalinotérreos estudiados por el molibdato de circonio.

- 9.- Se observa experimentalmente que el empleo de propanol-2 incluye sobre los coeficientes de reparto de los iones Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} de forma totalmente análoga al propanol-1, si bien en el caso del propanol-2, ya a concentraciones del 40% y en medios yodurados alrededor de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ existe una gran diferencia de afinidades del Cd^{2+} y Zn^{2+} por el molibdato de circonio, debido a la estabilización de los complejos yodurados en disolución, mientras que el intercambio $\text{Zn}^{2+} - \text{NH}_4^+$ está favorecido por la disminución de la constante dieléctrica. Este hecho naturalmente se aprovecha en la separación de ambos iones por elución cromatográfica en columnas de molibdato de circonio. En cuanto a los cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , también el aumento de la concentración de propanol-2 en los medios, aumenta las diferencias de afinidad por el cambiador, aunque como hemos señalado en el lugar correspondiente, las causas son diferentes al caso del Cd^{2+} y Zn^{2+} .
- 10.- La acetona, disolvente totalmente distinto a los anteriores utilizados, amplía las posibilidades de separa-

ción de algunos de los cationes objeto de nuestro estudio. En efecto, añadiéndola en una proporción del 60% (e incluso del 40%) y en medios ricos en yoduro amónico inhibe ampliamente la fijación de Cd^{2+} sobre molibdato de circonio, favoreciendo en cambio la del Zn^{2+} , existiendo por tanto la posibilidad de su separación cromatográfica. En el caso de los cationes alcalinotérreos y siguiendo un comportamiento general, se observa un aumento de la diferencia de afinidad de Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por el molibdato de circonio, aunque en realidad el aumento del porcentaje del disolvente orgánico aumenta sus coeficientes de reparto.

Como conclusión final podemos decir que el único catión que sufre la influencia de la constante dieléctrica en el sentido de inhibición del equilibrio de intercambio, en nuestras condiciones de trabajo, es el Cd^{2+} , deduciendo de todo ello que su eliminación en una mezcla formada por todos los iones estudiados, será fácilmente realizable si se emplean eluyentes ricos en yoduro amónico y en disolvente orgánico, tales como metanol, etanol, propanol-1, propanol-2 y acetona, estando el pH tamponado al valor 4,5.

- 11.- Hemos llevado a cabo un estudio cinético de los equilibrios de intercambio de todos los cationes en condiciones diferentes y representativas del conjunto global de nuestras experiencias, observándose que los equilibrios de fijación son prácticamente instantáneos en todos los casos estudiados, puesto que se alcanzan al cabo de cinco minutos de agitación.
- 12.- Después de realizar varias experiencias sobre la elución cromatográfica individual de los distintos catio-

nes estudiados, empleando diferentes sistemas eluyentes, concluimos que el Cd^{2+} se separa de los demás utilizando un eluyente formado por INH_4 0,1M (pH 4,5 tamponado) + metanol (40%) y que el Zn^{2+} en cambio puede separarse de los alcalinotérreos Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} empleando un sistema eluyente formado por : INH_4 2M (pH 4,5 tamponado) + acetona (40%), estando constituidas las columnas por una mezcla de molibdato de circonio (forma amónica) y polvo de vidrio de tamaño de partícula apropiado. Estos resultados han sido comprobados más tarde de una manera experimental.

13.- El cloruro amónico también ha sido empleado en diferentes concentraciones en la elución individual de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , concluyéndose que es posible la separación cromatográfica de este último de todos los demás mencionados, puestos que estos son eluidos con relativa facilidad empleando ClNH_4 en concentración comprendida entre $5,0 \cdot 10^{-2}$ M y 1,0M según el catión considerado, mientras que el Ba^{2+} por ser fuertemente retenido por el molibdato de circonio en nuestras condiciones de trabajo, es eluido únicamente con ClNH_4 3M. A veces la adición de pequeñas cantidades de ClH al ClNH_4 , favorece la salida del catión de la columna de molibdato de circonio, puesto que al disminuir el pH del eluyente, se disminuye con ello el coeficiente de reparto de todos los cationes estudiados.

14.- Hemos empleado disoluciones de nitrato amónico en diferentes concentraciones, así como sus mezclas con ácido nítrico, como eluyentes de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} individualmente, en columnas de molibdato de circonio en forma amónica. La concentración de las disoluciones

de nitrato amónico ha oscilado entre $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ y $1,0 \text{M}$, observándose que con NO_3NH_4 $1,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ es difícil la elución del Sr^{2+} , sin embargo el Zn^{2+} y el Ca^{2+} son eluidos con facilidad. El Ba^{2+} , naturalmente, tampoco es eluido en estas condiciones. Con NO_3NH_4 $1,0 \text{M}$, en cambio son eluidos el Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , mientras que el Ba^{2+} como era de esperar queda retenido fuertemente por el molibdato de circonio. Tampoco con NO_3NH_4 $5,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$ se eluye el Sr^{2+} ; pero en cambio si al eluyente se le añade NO_3H $5,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, al rebajarse el coeficiente de reparto, el Sr^{2+} puede ser eluido fácilmente con NO_3NH_4 $2,0 \cdot 10^{-1} \text{M}$, comprobándose que la salida del catión es tanto más rápida cuanto mayor es la concentración de H^+ en el eluyente, es decir, cuanto menor es el pH, por las razones anteriormente mencionadas y que han sido estudiadas en el apartado correspondiente. Finalmente concluimos que el aumento de la concentración de sal amónica y la disminución del pH del eluyente favorecen la eficacia de las eluciones de los cationes estudiados.

- 15.- También han sido realizadas experiencias, eluyendo masas de cationes diez veces más diluidas, a fin de comprobar si el método es aplicable a la separación de microcantidades de elemento, observándose que efectivamente lo es, puesto que la única limitación viene impuesta por el método de determinación de dicho elemento en cada fracción recogida. Hemos empleado el método complejométrico clásico, pero pueden emplearse otros mucho más sensibles, (espectrofotometría de absorción atómica, por ejemplo), por lo que puede pensarse en su posible empleo en la separación previa al análisis de trazas. Además el método tiene, con respecto a la precipitación, la ventaja de su mayor sensibilidad y su mayor selectividad, pues no se dan casos de "coeluciones" si

se ajustan correctamente las condiciones experimentales.

16.- Hemos llevado a cabo la separación de componentes de mezclas binarias empleando diferentes sistemas eluyentes. Así el Cd^{2+} ha sido separado del Zn^{2+} mediante un eluyente formado por: INH_4 0,1M (pH 4,5 tamponado) + metanol (40%) y el Zn^{2+} retenido en la columna, eluido finalmente con INH_4 1M ó NO_3NH_4 1M ó incluso 0,5M. El Cd^{2+} ha sido separado del Ca^{2+} mediante el mismo eluyente anterior y este último eluido mediante INH_4 1M ó ClNH_4 1M. El Cd^{2+} del Sr^{2+} de forma análoga, habiéndose realizado la elución del alcalinotérreo con ClNH_4 1M. En el caso de la mezcla $\text{Cd}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$, el catión alcalinotérreo ha sido expulsado de la columna con ClNH_4 3M.

El Zn^{2+} ha sido separado del Ca^{2+} mediante el eluyente formado por INH_4 2M (pH 4,5 tamponado) + acetona (40 %) y el Ca^{2+} eluido con NO_3NH_4 0,1M. El Zn^{2+} del Sr^{2+} con NO_3NH_4 0,1M y el Sr^{2+} eluido finalmente con ClNH_4 1M. El Zn^{2+} del Ba^{2+} con NO_3NH_4 0,1M y el Ba^{2+} eluido con ClNH_4 3M.

También ha sido resuelto satisfactoriamente el problema de la separación de los componentes de las mezclas formadas por los cationes alcalinotérreos estudiados, es decir, $\text{Ca}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ y $\text{Sr}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$, pudiendo ser los eluyentes respectivos de composición muy variada, dada la gran cantidad de datos experimentales obtenidos en nuestros trabajos. En todos los casos la eficacia de las separaciones ha sido totalmente satisfactoria.

También ha sido resuelto el problema de la separación de mezclas binarias formadas por especies químicas en concentraciones muy diferentes; así hemos podido

do separar 10^{-6} moles de Cd^{2+} de 10^{-5} moles de Zn^{2+} y 10^{-6} moles de Cd^{2+} de 10^{-5} moles de Ca^{2+} , así como 10^{-6} moles de Cd^{2+} de 10^{-4} moles de Zn^{2+} sin dificultad alguna.

17.- El problema de las mezclas ternarias también ha sido resuelto satisfactoriamente, empleando la técnica de elución por cambio de eluyente. Así la mezcla formada por Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} ha sido resuelta de la manera siguiente: el Cd^{2+} ha sido eluido con un eluyente formado por INH_4 0,1M (pH 4,5 tamponado) + metanol (40%); el Zn^{2+} con NO_3NH_4 1M y finalmente el Ba^{2+} con ClNH_4 3M. En el caso de la mezcla formada por Cd^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} el primero y el último han sido eluidos como anteriormente y el Sr^{2+} mediante un eluyente formado por ClNH_4 0,5M (pH 4,5 tamponado). Finalmente la separación de los tres cationes alcalinotérreos ha sido llevada a cabo de la manera siguiente: el Ca^{2+} con NO_3NH_4 0,1M, el Sr^{2+} con ClNH_4 1M y el Ba^{2+} con ClNH_4 3M.

18.- Por otra parte las mezclas formadas por cuatro elementos también han sido resueltas mediante la misma técnica. Efectivamente, la formada por Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} no ha presentado ninguna dificultad, puesto que el Cd^{2+} se separa de los demás mediante su eluyente clásico y los alcalinotérreos como hemos señalado anteriormente. También ha sido resuelto satisfactoriamente el problema de la separación de Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . El Zn^{2+} ha sido eluido con un eluyente formado por INH_4 2M (pH 4,5 tamponado) + acetona (40%) descrito anteriormente y los alcalinotérreos de la manera habitual.

19.- Por último hemos llevado a cabo satisfactoriamente la

M^{re} Isabel Gómez del Río

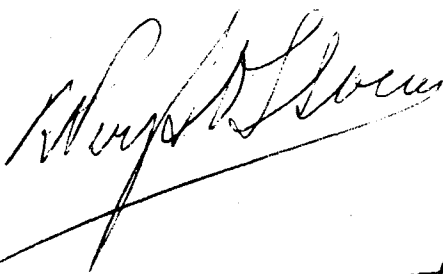
separación de todos los componentes de la mezcla formada por los cinco cationes considerados en nuestras experiencias, es decir Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Los eluyentes empleados en esta separación han sido prácticamente los mismos que hemos utilizado en experiencias anteriores, si bien el Zn^{2+} ha sido eluido con INH_4 2M (pH 4,5 tamponado) + acetona (40%) debido a la presencia del Ca^{2+} .

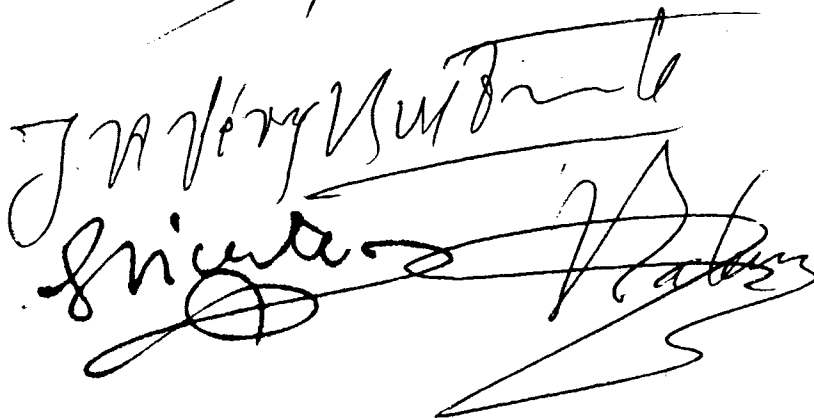
20.- Finalmente hemos completado nuestro trabajo con la aplicación del método de separación cromatográfica a un caso real constituido por una muestra patrón, conteniendo Zn y Cd entre otros elementos. Los resultados obtenidos vienen afectados por cierto error no imputable al método cromatográfico.

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la censura de -

Sobresaliente cum laude

Madrid, 2 de Abril 1976

60 



V.- BIBLIOGRAFIA

1. AMPHLETT, C.B.- "Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam, (1964).
2. CHURMS, I.S.C.- S. African Ind. Chemist, 19, 26, 48, 68, 87, 148, (1965).
3. MATEROVA, E.A., BELINSKAYA, F.A., MILITSINA, E.A. y SKABICHEVSKII, P.A.- Ionnyi Obmen, Leningr. Gos. Univ. 3, (1965).
4. ABE, M. y ITO, T.- Nippon Kagaku Zasshi, 86, 817, (1965).
5. DUTTA, R. y BANERYI, S.K.- Chem. Age India, 18, 513, (1967).
6. LINDNER, L.- AEC Accession No. 13525, Rept. No. KFK-216.
7. STAMM, H.H. y KOHLSCHUTTER, H.W.- J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2103, (1965).
8. LEWANDOWSKI, A., CREMPLIK, W. y DZIK, A.- Zeszity Nauk. Univ. Poznaniu, Mat., Fiz., Chem, No 3, 3, (1960).
9. MOULIK, A.K., CHAKRAVARTI, S.N. y MOKHERJEE, S.K.- J. Indian Chem. Soc., 47, 149, (1970).
10. SHIMOMURA, S., NISHIMARA, Y., FUKUMOTO, Y. y TANASE Y.- Eisei Kagaku, 15, 84, (1969).

11. KEPAK, F.- Collection Czech. Chem. Commun. 30, 1464, (1965).
12. McLELLON, W.M.- Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich) Order No. 67-12, 840, pp. 376, (1967).
13. KEPAK, F.- Czech. Patent 131, 067, (1969).
14. CHUIKO, V.T. y GAVRILYUK, A.I.- Visn. L'viv. Derzh Univ, Ser. Khim, 11, 49-54, (1969).
15. KEPAK, F.- Czech. Patent 121, 367, (1966).
16. UPOR, E., RONAI, A. y GORBICZ, M.- Acta Chim. Acad Sci. Hung, 61, 1, (1969).
17. CHURMS, S.C.- J.S. Afr. Chem. Inst, 19, 108, (1966).
18. SCHNEKENBURGER, J.- Pharm. Ztg, 113, 1606, (1968).
19. TUSTANOWSKI, S.- J. Chromatog., 31, 270, (1967).
20. KULESZA, A.- Nukleonika 14, 216, (1969).
21. BANNASCH, W. y STAMM, H.H.- AEC Accesion No. 15670 Rept. No. KFK-233.
22. MARKOVA, V., y VYDRA, F.- Chem. Listy, 60, 860, (1966).
23. UNGER, K. y VYDRA, F.- J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1075, (1968).
24. PARKS, G.A.- Chem. Rev., 65, 185, (1965).

25. DOLEZAL, J., HORACEK, J. y SULCEK, Z.- Mikrochim, Acta, 38, (1966).
26. KOHLSCHUTTER, H.W., RISCH, A., UNGER, K. y VOGEL, K.- Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 69, 849, (1965).
27. ALEKSEEVA, I.P. y DUSHINA, A.P.- Kolloid. Zh., 31, 483, (1969).
28. TADROS, Th.F. y LYKLEMA, J.- J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 17, 267, (1968).
29. KIRICHENKO, L.F. y VYSOTSKII, Z.Z.- Dokl. Akad. Nauk SSSR, 175, 635, (1967).
30. RUBANIK, S.K., BARAN, A.A., STRAZHESKO, D.N. y STRELKO, V.V.- Teor. Eksp. Khim., 5, 361, (1969).
31. KIRICHENKO, L.F., STRAZHESKO, D.N. y YANKOVSKAYA, G. F.- Ukr. Khim. Zh., 31, 160, (1965).
32. DALTON, R.W., McCLANAHAN, J.L. y MAATMAN, R.W.- J. Colloid Sci., 17, 207, (1962).
33. STRELKO, V.V., STRAZHESKO, D.N., SOLOSHENKO, N.I., RUBANIK, S.K. y BARAN, A.A.- Dokl. Akad. Nauk SSSR; 186, 1362, (1969).
34. ZAKI, M.R. y ABD-EL-NONEIM, I.- Z. Anorg. Allgem. Chem. 360, 208, (1968); 365, 325, (1969).
35. SAKANOUÉ, M. y ABE, M.- Radioisotopes (Tokyo), 16, 645, (1967).

36. DAVIDOV, A.V. y MAROV, I.N.- Sbotnik Soosashdenile i adsorbciia radioaktivnikh elementov, Nauka, Moscow, (1965).
37. CALETKA, R.- Collection Czech. Commun., en prensa.
38. RAIS, J. y KYRS, M.- Collection Czech. Commun., 30, 983, (1965).
39. CALETKA, R.- Radiokhimiya, 12, 448, (1970).
40. KRTIL, J. y KOLARIK, Z.- Collection Czech. Chem. Commun., 30, 824, (1965).
41. CALETKA, R.- Nuclear Res. Inst., Czech, Acad. Sci., Report No. UJV 2264-Ch, (1969).
42. MAL'CEVA, N.S. y CZEGLOWSKI, Z.- Radiokhimiya, 12, 622, (1970).
43. MAL'TSVA, N.S. y STREGLOWSKI, Z.- Joint Inst. Nucl. Dubna, USSR, Report JINR P/12-4104, (1968).
44. BANNASCH, W.- AEC, Accesion No. 41562, Rept. No KFK 215, (1964).
45. MAATMAN, R.W., GEERTSEMA, A., VERHAGE, H., BAAS, G. y DU MEZ, M.- J. Phys. Chem., 72, 97, (1968).
46. CALETKA, R. y ZAITSEVA, T.D.- Ibid., 11, 510, (1969)
47. VYDRA, F. y MARKOVA, V.- Collection Czech. Chem. Commun., 31, 1398, (1966).

- 407 -
48. SAKANKE, M. y ABE, M.- Radioisotopes (Tokyo), 17, 245, (1967).
 49. CALETKA, R. y KNOBLOCH, V.- Collection Czech. Chem. Commun, en prensa.
 50. RODRIGUEZ PARRA, M., URIARTE HUEDA, A y LOPEZ PEREZ, B.- C.R. Colloq. Fr.-Espagnol Trait. Combust. Irradiés, Ist. 201, (1967).
 51. RODRIGUEZ PARRA, M., URIARTE HUEDA, A. y LOPEZ PEREZ, B.- An. Real Soc. Espan. Fis. Quim., Ser.B., 62, 1275, (1966).
 52. DONALDSON, J.D. y FULLER, M.J.- J. Inorg. Nucl.Chem. 30, 1083, (1968).
 53. DONALDSON, J.D. y FULLER, M.J.- Ibid., 32, 1703, (1970).
 54. DONALDSON, J.D., FULLER, M.J. y PRICE, J.W.- Ibid, 30, 2841, (1968).
 55. NISHIDA, H.- Bunseki Kagaku, 14, 473, (1965).
 56. HEITNER, C. y ALBU-YARON, A.- J. Appl. Chem. (London), 15, 445, (1965).
 57. HEITNER-WIRGUIN, C. y ALBU-YARON, A.- J. Inorg . Nucl. Chem., 28, 2379, (1966).
 58. KENNEDY, J., PECKETT, J.W. y PERKINS, R.- Aere Report No. R 4516, (1964).

59. MAKATOVA, I.N. y MUN, A.I.- Akad.Nauk Kaz.SSR, Ser. Khim, 19, 74, (1969).
60. PLOTNIKOV, V.I. y GIBOVA, E.G.- Izv. Akad. Nauk. Kaz.SSR, Ser. Fiz-Mat., 5, 58, (1967).
61. PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETKOV, V.L.- Ibid. 5, 66, (1967).
62. PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETKOV, V.I.- Ibid. 5, 57, (1967).
63. RAJAN, K.S., HUNTER, J.A., y CASOLO, A.J.- U.S. Patent. 3, 479, 266, (1969).
64. BERGMAN, J.I., ANTHES, D.E. y BRAMAN, R.S.- U.S. Parent. 3, 463, 713, (1969).
65. RAJAN, K.S., HUNTER, J.A., GILLAM, W.S. y PODALL, H. E.- U.S. Office Saline Water Res. Develop. Progr. Repl. No. 328, (1968).
66. PANT, K.M.- J. Indian Chem. Soc., 46, 541, (1969).
67. BELLONI-COFLER, J. y PAVLOV, D.- J. Chim. Phys. 62, 458, (1965).
68. BRITZ, D. y NANCOLLAS, G.H.- J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3861, (1969).
69. NANCOLLAS, G.H. y REID, D.S.- Ibid., 31, 213, (1969).

70. RUVARAC, A.- "Boris Kidrich" Inst. Nucl. Sci.Rpt. IBK-560, (1967).
71. TUSTANOWSKI, S.- J. Chromatog., 31, 268, (1967).
72. NOVIKOV, A.I. y STAROVOIT, I.A.- Radiokhimiya, 11, 339, (1969).
73. NOVIKOV, A.I., RUZANKIN, V.I. y DEDOVA, V.S.- Ibid. 11, 347, (1969).
74. PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETKOV, V.I.- Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Fiz-Mat., 5, 53, (1967).
75. PLOTNIKOV, V.I., NOVIKOV, V.P. y NOVIKOV, M.M.- Ibid., 5, 90, (1967).
76. KOSTA, L., RAVNIK, V. y LEVSTEK, M.- Radiochim. Acta, 14, 143, (1970).
77. BIGLIOCCA, C., GIRARDI, F., PAULY, J. y SABBIONI, E.- Anal. Chem., 39, 1634, (1967).
78. KOZAWA, A.- J. Electrochem. Soc., 106, 552, (1959).
79. LEONT'EVA, G.V. y VOL'KHIN, V.V.- Izv. Akad. Nauk. SSR, Neorgan. Mater., 4, 728, (1968).
80. LAGIDZE, N.I., DZHATARIDZE, D.I. y DZHATARIDZE, L.N.- Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR, 53, 585, (1969).
81. BENSON, P., PRICE, W.B. y TYE, F.L.- Electrochem. Technol., 5, 517, (1967).

82. MELONI, S. y BRANDONE, A.- Radiochim. Acta, 10, 97, (1968).
83. MELONI, S. y BRANDONE, A.- Intern. J. Appl. Rad. Isotopes, 19, 164, (1968).
84. ABE, M. y ITO, T.- Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2366, (1968).
85. ABE, M.- Ibid., 42, 2683, (1969).
86. ABE, M. y ITO, T.- Ibid., 40, 1013, (1967).
87. AUBERTIN, Ch., LEFEBVRE, J., GALAUD, G. y PROSPERT, J.- U.S. Patent., 3, 399,030, (1968).
88. GIPARDI, F., PIETRA, R, y SABBIONI, E.- Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., No. 312, 639, (1969).
89. BAETSLE, L.H. y HUYS, D.- Belg. Parent. 649, 746, (1964).
90. French. Patent., 1, 438, 742, (1966).
91. ITO, T. y ABE, M.- Kagaku, 33, 175, (1965).
92. ITO, T. y ABE, M.- Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1736, (1961).
93. BRIGEWICH, R.F. y KUZNETSOV, R.A.- Radiochimiya, 2, 693, (1967).
94. MATEROVA, E.A., BELINSKAYA, F.A. y MILTSINA, E.A.- Izv. Akad. Nauk. SSR, Neorgan. Mater., 5, 1943, (1969).

95. BELINSKAYA, F.A., MATEROVA, E.A., SHUVALOVA, O.P.,
KARHANOVA, L.A. y BULAEVA, O.I.- Ionnyi Obmen, Le-
ningr. Gos. Univ., 43, (1965).
96. BAETSLE, L.F., VAN DEYCK, D. y GEURY, A.- Repl. EUR
2497e (Euratom, Brussels), (1965).
97. SHICHKO, V.A. y BOICHINOVA, E.S.- Zh. Prikl. Khim.
(Leningrad.), 41, 526, (1968).
98. ABE, M. y ITO, T.- Nippon Kagaku Zasshi, 86, 1259,
(1965).
99. SUKHAREV, Yu.I. y EGOROV, Yu.V.- Izv. Akad. Nauk.
SSR, Neorgan. Mater., 5, 2159, (1969).
100. EGOROV, Yu.V., SUKHAREV, Yu.I., LYUBINOV, A.S. y
KRYLOV, E.I.- Ibid. 3, 110, (1967).
101. SUKHAREV, Yu.I. y EGOROV, Yu.V.- Ibid. 4, 996, (1968).
102. ABE, M. y ITO, T.- Nippon, Kagaku, Zasshi, 86, 1368,
(1965).
103. CHILDLEY, B.E., PARKER, F.L. y TALBOT, E.A.- Aere
Repl. No.R5220, (1966).
104. French. Patent, 1,486,949, (1967).
105. KRAUS, K.A.- US Patent, 3, 332, 737, (1967).
106. CLEARFIELD, A., DUAX, W.L., MEDINA, A.S., SMITH, G.
D. y THOMAS, J.R.- J. Phys. Chem., 73, 3424, (1969).

107. RUVARAC, A. y VESELY, V.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3939, (1970).
108. NANCOLLAS, G.H. y TILAK, B.V.K.S.R.A.- J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3643, (1969).
109. SZIRTES, L. y ZSINKA, L.- Magy. Kem. Lapja, 21, 465, (1966).
110. WILLARD, H.H. y FREUND, H.- Ind. Eng. Anal., 195 , (1946).
111. SANCHEZ BATANERO, P., LEDESMA LORENZO, C. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 5, 25, 167-178, (1971).
112. AHRLAND, S. y ALBERTSSON, J.- Acta Chem. Scand., 18, 1861, (1964).
113. JADHAV, A.V., RAO, Ch.L. y SHAHANI, C.J.- Proc.Nucl. Radiat. Cem. Symp., 3er 436, (bombay, India), (1967).
114. AHRLAND, S., OSKARSSON, A. y NIKLASSON, A.- J.Inorg. Nucl. Chem., 32, 2069, (1970).
115. SAVEL'EVA, V.L. y KHLOBYSTINA, E.B.- Tr. Mosk. Khim. Teknol. Inst., No. 43,89, (1963).
116. HORWITZ, E.P.- J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1469, (1966).
117. VESELY, V., PEKAREK, V. y RUVARAC, A.- Bull. Soc. Chim. France, 1832, (1968).

118. VESELY, V., RUVARAC, A. y SEDLAKOVA, L.- J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1101, (1968).
119. PEKAREK, V. y VESELY, V.- Proc. Nucl. Fuel Reprocessing Comecon Conf, Karlovy, Vary, p.165, (1968).
120. WIEDENHEFT, Ch.J.- J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1859, (1969).
121. LEDERER, M. y OSSICINI, L.- J. Chromatog. 22, 200, (1966).
122. AKATSU, E., TSUKUECHI, K., ONO, R. y UCHIYAMA, H.- J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo), 2, 141, (1965).
123. RUVARAC, A. y TOLIC, A.- "Boris Kidrich" Inst. Nucl. Sci. Rept. IBK-452, (1966).
124. HONT, M.D. y BAETSLE, L.H.- Nededel. Koninkl.Vlaam. Acad. Wetenschap., Belg. Kl. Wetenschap, 27, 31, (1965).
125. ALBERTSSON, J.- Acta Chem. Scand., 20, 1689, (1966).
126. SANCHEZ BATANERO, P., MILLAN NUÑEZ-CORTES, M.P. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 3, 27, 101-109, (1973).
127. AHRLAND, S. y HOLMBERG, K.E.- Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 3rd, Geneva, 10, 571 , (1964).

128. SANCHEZ BATANERO, P. y MAY, S.- Inf. Quim. Anal., 25, 1, 9-16, (1971).
129. CLEARFIELD, A., SMITH, G.D. y HAMMOND, B.- J.Inorg. Nucl. Chem., 30, 277, (1968).
130. TORRACCA, E., CONSTANTINO, U y MASSUCCI, M.A.- J. Chromatog., 30, 584, (1967).
131. SANCHEZ BATANERO, P., RODRIGUEZ PONCE, M. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 26, 2, 84-95, (1972).
132. BRIGEVICH, R.F. y KUZNETSOV, R.A.- Vestn. Leningr. Univ. Fiz-Khim., 145, (1969).
133. FEUGA, J.R. y KIKINDAI, T.- Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser.C, 264, 8, (1967).
134. POPA, G.R., BAIULESCU, G.H. y MOLDOVEANU, S.- Rev. Chim. (Bucharest), 17, 103, (1966).
135. AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., JOHANSSON, B., NIHLGARD, B. y NILSSON, L.- Acta Chem, Scand., 18, 707, (1964).
136. OSIPOVA, N.O. y BOICHINOVA, E.S.- Zh. Prikl. Khim. (Leningrad.), 41, 2186, (1968).
137. SANCHEZ BATANERO, P. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 26, 1, 15-29, (1972).
138. SANCHEZ BATANERO, P. y BURRIEL MARTI, F.- Inf.Quim. Anal., 26, 5, 217-225, (1972).

139. RAHMAN, M.K. y HUQ, A.M.S.- J. Chromatog., 53, 613, (1970).
140. MEDEIROS, L.O.- J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 599, (1966).
141. TAM, T.P., SUM, P. y CHAN, K.Y.- Hua Hsueh, 2, (1967).
142. ALBERTI, G. y CONSTANTINO, U.- J. Chromatog., 50, 482, (1970).
143. ALBERTI, G. y MASSUCCI, M.A.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1719, (1970).
144. QURESHI, M. y HUSAIN, W.- J. Chem. Soc. A., 1204, (1970).
145. PIRET, J., HENRY, J., BALON, G. y BEAUDET, C.- Bull. Soc. Chim. France, 3590, (1965).
146. HUYS, D. y BAETSLE, L.H.- Centre Energ. Nucl. (Brussels), BLG-422, (1967).
147. QHRESHI, M. y NABI, S.A.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2059, (1970).
148. QHRESHI, M. y KUMAR, V .- J. Chem. Soc. A, 1488, (1970).
149. QHRESHI, M. y RATHORE, H.S.- J. Chem. Soc. A, 2515, (1969).
150. CZIBOLY, C., ZSINKA, L. y SZIRTES, L.- Magy. Kem. Lapja, 24, 470, (1969).

151. QHRESHI, M. y GUPTA, J.L.- J. Chem. Soc. A, 1755, (1969).
152. LARSEN, E.M. CILLEY, W.A.- J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 287, (1968).
153. TONOTA, N. y ICHIRO, F.- Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku, 14, 563, (1968).
154. KONIG, K.H. y MEYN, E.- J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1519, (1967).
155. ROCCO, G.G., WEINER, J.R. y CALLI, P.- U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv. AD611024, (1964).
156. ROCCO, G.G.- U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv. 6101018, (1964).
157. ALBERTI, G., MASSUCCI, M.A. y TORRACCA, E.- J.Chromatog., 30, 579, (1967).
158. ALBERTI, G., CONSTANTINO, U., DI GREGORIO, F. y TORRACCA, E.- J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3195, (1969).
159. INOUE, Y.- J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2241, (1964).
160. SATO, A., INOUE, Y. y SUZUKI, S.- Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 716, (1966).
161. SATO, A., INOUE, Y. y SUZUKI, S.- Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku, Univ. Ser. A, Suppl. 18, 271, (1966).

162. DE BRUYNE, P.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 346, (1970).
163. QHRESHI, M., KUMAR, R. y RATHORE, H.S.- J. Chem. Soc. A, 272, (1970).
164. QHRESHI, M., RATHORE, H.S. y KUMAR, R.- J. Chem. Soc. A, 1986, (1970).
165. ABE, M., KENJO, T. y ITO, T.- Kogyo Kagaku Zasshi, 70, 291, (1967).
166. ABE, M. y ITO, T.- Ibid., 70, 440, (1967).
167. QHRESHI, M. y RAWAT, J.P.- J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 305, (1968).
168. HEALY, T.V.- Radiochim. Acta, 3, 100, (1964).
169. KRTIL, J. y CHAUKO, M.- J. Chromatog., 27, 460, (1967).
170. COETZEE, C.J. y ROHWER, E.F.C.H.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1711, (1970).
171. SANCHEZ BATANERO, P., GOMEZ DEL RIO, M.I. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 27, 31-37, (1973).
172. SMIT, J. VAN R.- German Patent, 1,210, 416, (1966).
173. DA FONSECA, A.J.R., DE MATOS, M.H.D. y DA CRUZ GODINHO, M.M.- Rev. Port. Quim., 6, 17, (1964).
174. OLDHAM, G., WARE, A.R. SYKES, D.J.- Talanta, 16, 430, (1969).

175. HEALY, T.V.- Radiochim. Acta, 3, 106, (1964).
176. CHOUDHURI, D. y NUKHERJEE, S.K.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1023, (1970).
177. CHOUDHURI, D. y MUKHERJEE, S.K.- Ibid., 30, 3091, (1968).
178. KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F.- Vestn. Leningrad. Univ. Ser. Fiz. Khim., 20, 95, (1965).
179. DOLEZAL, J. y KOURIM, V.- Radiochem. Radioanal. Lett., 1, 295, (1969).
180. KOURIM, V.- Sb. Ref. Celostatni Radiochem. Konf., 3erd, Lfbllice, Czech., p.4, (1964).
181. KOURIM, V., RAIS, J. y STEJSKAL, J.- J. Inorg.Nucl. Chem., 26, 1761, (1964).
182. KOURIM, V. y MILLION, B.- Collection Czech. Commun. 30, 2848, (1965).
183. RAIS, J. y KOURIM, V.- Czech. Patent 117,268, (1965).
184. BRANCA, G.- Acqua Ind., 7, 19, (1964).
185. BERNHARD, H. y LIESRE, K.H.- Radiochim. Acta, 11, 153, (1969).
186. PANDAY, K.K. y AGRAWAL, V.K.- J. Indian Chem. Soc., 45, 984, (1968).

187. PANDAY, K.K. y AGRAWAL, V.K.- Labdev, 8A, 152, (1970).
188. KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F.- Vestn. Leningrad. Univ. Ser. Fiz. Khim., 22, 136, (1967).
189. KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F.- Vestn. Leningrad. Univ. Ser. Fiz. Khim., 22, 151, (1967).
190. KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F.- Ibid., 23, 105, (1968).
191. WATARI, K., IMAI, K. y IZAWA, M.- J. Nucl. Sci.Tech-nol. (Tokyo). 4, 190, (1967).
192. Netherlands, Patent Application, 6 412, 980, (1965).
193. WATARI, K., IMAI, K. y IZAWA, M.- J. Nucl. Sci.Tech-nol. (Tokyo), 5, 309, (1968).
194. WATARI, K., IMAI, K. y IZAWA, M.- Ibid., 6, 522 , (1969).
195. TI TIEN, H.- J. Colloid Interface Sci., 21, 94, (1966).
196. CLOOS, P., HERBILLON, A. y ECHEVERRIA, J.- Trans. Intern. Congr. Soil Sci., 9th. 2, 733, (1968).
197. HOJUN, K.K.- German Patent, 1, 223, 816, (1966).
198. GRANQUIST, W.T. y POLLAK, S.S.- Am. Mineral, 52 , 212, (1967).

199. AMPHLETT, C.B.- "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam, (1964).
200. BARRER, R.M.- Endeavour, 122, (1964).
201. BARRER, R.M.- Ber, Bunsenges, Physik. Chem., 69, 786, (1965).
202. BARRER, R.M.- Proc. Brit. Ceram. Soc., 145, (1964).
203. BARRER, R.M.- Chem. in Brit., 380, (1966).
204. SHERRY, H.S.- "Ion Exchange", Vol.2, (J.A. Marinsky, ed.), pp. 89-133. Dekker, New York, (1969).
205. BRECK, D.W.- J. Chem. Educ., 41, 678, (1964).
206. TURKEVICH, J.- Catalysis Rev., 1, 1, (1967).
207. WOLF, F., FUERTIG, H. y HAEDICKE. F.- Chem. Tech. (berlin), 18, 524, (1966).
208. FISCHER, K.F. y MEIER, W.M.- Fortschr. Mineral, 42, 50, (1964).
209. KATO, C.H.- Kagaku To Kogyo (Tokyo), 21, 1251, (1968).
210. Sbornik Sintez, Issledovanvie i Primenenive Zoelito v, Nauka, Moscow, (1965).
211. MINACHEV, Ch.M., GARANIN, V.I. y ISAKOV, YA.I.- Usp. Khim., 35, 2151, (1966).
212. ARGAUER, R.J.- U.S. Patent, 3, 431, 219, (1969).
213. LAMB, E.- Nucl. Sci. Eng., 24, 118, (1966).

214. MERCER, B.W., AMES, L.L. y TONHILL, C.J.- Am. Chem. Soc. Div. Water, Air Waste Chem., Gen, Pap. 8, 97 , (1968).
215. Mc DANIEL, C.V. y MAHER, P.M.- French Patent, 1,542, 754, (1968).
216. CARAMAZZA, R., ELIA, V. y DRIOLI, E.- Corsi Semin. Chim. 50, (1968).
217. KUZNETSOV, A.M. y KUZNETSOV, V.A.- Zh. Neorgan. Khim., 13, 237, (1968).
218. TOLMACHEV, A.M., FEDOROV, V.A., PANCHENKOV, G.M. y ZVEVA, N.N.- Zh. Fiz. Khim., 39, 1780, (1965).
219. MONTEL, G.- Bull. Soc. Chim. France, 1693, (1968).
220. TYAGAI, V.A., PETROVA, N.A. y TRESKUNOVA, R.L.- Elektrokimiya, 4, 179, (1968).
221. SILL, C.W.- Health Physics, 17, 89, (1969).
222. NANCOLLAS, G.H. y PEKAREK, V.- J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1409, (1965).
223. CLEARFIELD, A. y STYNES, J.A.- J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 117, (1964).
224. CLEARFIELD, A. y SMITH, G.D.- Inorg. Chem., 8, 431, (1969).
225. CLEARFIELD, A. y SMITH, G.D.- J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 327, (1968).

226. HORWITZ, E.P.- J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1469 ,
(1966).
227. RUVARAC, A. y VESELY, V.- J. Inorg. Nucl. Chem., 32,
3939, (1970).
228. CLEARFIELD, A. y THOMAS, J.R.- J. Inorg. Nucl. Chem.
Lett., 5, 775, (1969).
229. ALBERTI, G., TORRACCA, E. y CONTE, A.- J. Inorg.
Nucl. Chem., 28, 607, (1966).
230. VESELY, V., RUVARAC, A. y SEDLAKOVA, L.- J. Inorg.
Nucl. Chem., 30, 1101, (1968).
231. ALBERTI, G. y GALLI, P.- J. Inorg. Nucl. Chem., 28,
658, (1966).
232. HARVIE, S.J. y NANCOLLAS, G.H.- J. Inorg. Nucl. Chem.,
32, 3923, (1970).
233. TORRACCA, E.- J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1189, (1969).
234. HARVIE, S.J. y NANCOLLAS, G.H.- J. Inorg. Nucl. Chem.,
30, 273, (1968).
235. NANCOLLAS, G.H. y TILAK, B.V.K.S.R.A.- J. Inorg. Nucl.
Chem., 31, 3643, (1969).
236. ALBERTI, G. y TORRACCA, E.- J. Inorg. Nucl. Chem.,
30, 1093, (1968).
237. CLEARFIELD, A., SMITH, G.D. y HAMMOND, B.- J. Inorg.
Nucl. Chem., 30, 277, (1968).

238. AMPHLETT, C.B.- J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 220-235, (1968).
239. CASTAÑO HARTO, A.- Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, (1972).
240. DENISOVA, N.E., BOICHINOVA, E.S. y PEREGODOVA, A.A.- Zh. Prikl. Khim. (Leningrad.), 39, 1235, (1966).
241. MILTON, H. y CAMPBELL, H.- Anal. Chem., 37 (2), 252-255, (1965).
242. KRAUSS, K.A., PHILIPS, H.O., CARLSON, T.A. y JOHNSON, J.S.- Second United Nations Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy Geneva, Paper 1832, (1958).
243. SANCHEZ BATANERO, P., MAY, S. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal. 24, (5), 164-174, (1970).
244. LUCENA CONDE, F.- "Una etapa Rectoral". Asociación de antiguos alumnos de la Universidad de Salamanca, Salamanca, (1973).
245. DEBYE, P. y HUCKEL, E.- Physik. Z. 24, 185, 334, (1923).
246. LEWIS, G.W. y RANDALL, M.- J. Am. Chem. Soc., 45, 1112, (1921).
247. GLASSTONE, S.- "Termodinámica para Químicos", pag. 509; ed. Aguilar, Madrid, (1960).

248. HUCKEL, E.- Physik, Z., 26, 93, (1925).
249. BRONSTED, E.- J. Am. Chem. Soc., 44, 938, (1922).
250. HARNED, H.S. y OWENS, B.B.- "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions". Reinold Publishing Corporation, (1958).
251. AKERLOV, G.- J. Am. Chem. Soc., 54, 4125, (1932).
252. TREMILLON, B.- "Les Séparations par les Résines Echangeuses d'Ions", Gauthier - Villars, Paris, (1965).
253. PATTERSON, R.- "An Introduction to Ion Exchange", Sadtler - Haydn. Co. (1970).
254. KORKISCH, J. y URUBAY, S.- Talanta, 11, 721-746 , (1964).
255. STOCK, A.- Ber. Dit. Chem. Ges., 33, 548, (1900).
256. CHANCEL, G.- C.R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 46, 987, (1858).
257. WILLARD, H.H. y TANG, N.K.- J. Amer. Chem. Soc., 59, 1190, (1937) y Ind. Engng. Chem. Analyt. Edn., 9 , 357, (1937).
258. VON WEIMARN, P.P.- "Zur Lehre von der Zuständen der Materie", (1914), Th. Steinkopff, Dresden, (1925).
259. O'ROURKE, J.D. y JOHNSON, R.A.- Analyt. Chem., 27, 1699, (1955).

260. TURNBULL, D.- Acta Metall, 1, 684, (1953).
261. GORDON, L., SALUTSKY, M.L. y WILLARD, H.H.- "Precipitation from Homogeneous Solution", John Willey and Sons Inc., New York, Chapman and Hall Ltd., London, (1959).
262. BROAD, W.C. y BARNARD, A.J.- "Thioacetamide as a Sulphide Precipitant", J.T. Baker Chemical Co., New Jersey, (1960).
263. MAC NEVIN, W.H. y DUNTON, M.L.- Analyt. Chem., 26, 1246, (1954).
264. HEYN, A.A. y SCHUPAK, E.- Analyt. Chem., 26, 1243, (1954).
265. GORDON, L., SALUTSKY, M.L. y WILLARD, H.H.- Dissertation Syracuse University, Op. Cit. p. 103, (1954).
266. SALESIN, E.D. y GORDON, L.- Talanta, 2, 392, (1959).
267. HOWICK, L.C. y JONES, J.L.- Ibid, 4, 75, (1960).
268. WILLARD, H.H. y YU, S.T.- Analyt. Chem. 25, 1714 , (1953).
269. YEN, J.Y. y YANG, W.- Scientia Sin., 13, 343, (1964).
270. KRAUS, K.A. y PHILIPS, H.O.- J. Anal. Chem. S.C. 78, 694, (1956).
271. MAECK, W.J., KUSSY, M.E. y REIN, J.E.- J. Anal. Chem., 35, 13, 2086-2090, (1963).

272. AMPHLETT, C.B., Mc DONALD, L.A. y REDMAN, M.J.- J. Inorg. Nucl. Chem., 6, 220-245, (1958).
273. KRAUS, K.A., CARLSON, T.A. y JOHNSON, J.S.- Nature, 177, 1128, (1956).
274. KRAUS, K.A.- ORNL-2159, 41, (1956).
275. CROUCH, E.A.C., CORBETT, J.A. y WILLIS, H.H.- Aere, C/R-2325, (1957).
276. KRAUS, K.A., PHILIPS, H.O., CARLSON, T.A. y JOHNSON, J.S.- Second United Nations Conference of Peaceful Uses of Atomic Energy, 28, Papers 271, United Nations, New York, (1958).
277. SANCHEZ BATANERO, P. y MAY, S.- Bull. Soc. Quim. Ir., 5, 1935, (1971).
278. KRISHNAMOORTHY, K.R. y IYER, R.K.- Anal. Chim. Acta, 47, 333-338, (1969).
279. KOLTHOFF, I.M. y PARRY, E.P.- J. Am. Chem. Soc., 73, 3718, (1951).
280. POURBAIX, M.- "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", pag.274, Gauthier-Villars, Paris. (1963).
281. SOUCHAY, P.- "Polyanions et Polycations", Gauthier-Villars, Paris, (1963).
282. CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J. y TREMILLON, B.- "Les Réactions Electrochimiques", Masson et Cie. Paris, (1967).

283. HARVEY, B.B., CHOPPIN, G.R. y SEABORG, G.T.- J. Amer. Chem. Soc., 76, 6229, (1954).
284. KATZ, J.A. y SEABORG, G.T.- "The Chemistry of the Actinide Elements", Methuen. London.
285. AMPHLETT, C.B.- J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 220-235, (1958).
286. HAGG, y MAGNELI.- Rev. of Pure Appl. Chem., 4, 235, (1954).
287. CHARLOT, G.- "Les Méthodes de la Chimie Analytique Quantitative Minerale", Masson et Cie. Paris. (1966).
288. X - Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, R.W.M.D' EYE and E. Want. London, Butterworths Scientific Publications, (1960).
289. International Tables for X - Ray Crystallography publicadas por The International Union of Crystallography by The Kynoch Press. Birmingham, England, (1952).
290. SOUCHAY, P.- "Ions Minéraux Condenses". pag.50. Masson et Cie., (1969).
291. SANCHEZ BATANERO, P., RODRIGUEZ PONCE, M. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 26, 262-270, (1972).
292. SANCHEZ BATANERO, P. y MAY, S.- Bull. Soc. Chim. France, 5, 1935, (1971).

293. GOMEZ DEL RIO, M.I., SANCHEZ BATANERO, P. y BURRIEL MARTI, F.- Inf. Quim. Anal., 3, 29, 147-152, (1974).
294. SANCHEZ BATANERO, P.- Thèse de 3^{ème} Cycle, Paris , (1968).
295. CHARLOT, G. y TREMILLON, G.- "Les Réactions Chimiques dans les Solvants et les Sels Fondues". Gauthier-Villars, Paris, (1963).